

Hilke Marie Remmer

Dynamische Eigenschaften magnetischer Nanopartikel in verschiedenen Matrixmaterialien

Dissertation
Braunschweig 2019

Dynamische Eigenschaften magnetischer Nanopartikel in verschiedenen Matrixmaterialien

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von Hilke Marie Remmer
aus Hildesheim

eingereicht am: 19.06.2019
mündliche Prüfung am: 29.10.2019

1. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Meinhard Schilling
2. Referent: Jun.-Prof. Dr.-Ing. Silvio Dutz

Druckjahr: 2020

**Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik**

In den kleinsten Dingen zeigt die Natur die allergrößten Wunder.

Carl von Linné

Kurzfassung

Magnetische Nanopartikel haben vielfältige Einsatzbereiche. Die Möglichkeit, sie durch ein magnetisches Feld manipulieren und steuern zu können, macht sie für industrielle, bioanalytische und medizinische Anwendungen interessant. In diesen Gebieten sind die Partikel in der Regel in unterschiedlichsten Matrixmaterialien, zum Beispiel in Polymeren, Gelen oder Blut, suspendiert. Die gegenseitige Beeinflussung zwischen den Partikeln und den sie umgebenden Medien ist für die Anwendung in diesen Gebieten von großer Bedeutung. Dabei spielt neben der Größe, der Konzentration und dem Material der Partikel sowie den Eigenschaften des sie umgebenden Mediums auch die Größe des angelegten magnetischen Feldes eine bedeutende Rolle. Dynamische magnetische Messmethoden bieten die Möglichkeit, die Partikel auch in undurchsichtigen Medien zu untersuchen, ohne äußere Kräfte auf die Medien auszuüben, wie das zum Beispiel bei makrorheologischen Untersuchungen der Fall ist.

In dieser Arbeit werden magnetische Nanopartikel mithilfe der AC-Suszeptometrie und der Magnetrelaxometrie in verschiedenen Matrixmaterialien untersucht. Anhand verschiedener theoretischer Modelle werden Rückschlüsse auf die lokalen rheologischen Eigenschaften, wie die dynamische Viskosität und das Schermodul, des umgebenden Mediums gezogen. Dabei wurden sowohl rein viskose als auch viskoelastische Medien verwendet. Bei den Partikelsystemen wurden das Material (zum Beispiel $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ und CoFe_2O_4) und die äußere Form (Kugeln und Stäbe) variiert. Die angelegten Magnetfelder reichen von $90\text{ }\mu\text{T}$ bis zu 9 mT . Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Berechnungen und makrorheologischen Vergleichsmessungen validiert.

Es kann gezeigt werden, dass sich besonders die AC-Suszeptometrie gut eignet, um die rheologischen Eigenschaften der Matrix, die die Partikel umgibt, zu bestimmen. Größere Magnetfelder beeinflussen wie die Matrixeigenschaften die Rotationsbewegung der magnetischen Nanopartikel und führen zu zusätzlichen Effekten in den Messergebnissen. Parametrische Messungen, zum Beispiel bei verschiedenen Temperaturen oder bei variierenden Amplituden des Magnetfeldes, können genutzt werden, um eine Trennung der verschiedenen Einflussgrößen zu erreichen.

Abstract

Magnetic nanoparticles have manifold application areas. These particles are attractive for industrial, bioanalytical and medical applications as they can be manipulated and controlled with a magnetic field. In these application areas they are suspended in diverse matrices, e.g., in polymers, gels or blood. The interaction between the matrix materials and the particles is highly relevant for their application. Apart from their size, the concentration and the material of the particles as well as the amplitude of the applied magnetic field play an important role. Dynamic magnetic measurement methods allow to investigate the particles in opaque media without applying force to the respective medium, which would be the case in, e.g., macrorheological investigations.

In this work, magnetic nanoparticles are investigated in different matrices with AC susceptometry and magnetorelaxometry. Conclusions can be drawn on the local rheological properties like viscosity and shear modulus of the surrounding medium by means of different theoretical models. Purely viscous as well as viscoelastic media were used. The material of the particle systems (e.g., $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and CoFe_2O_4) and the shape of the particles (spheres and rods) were varied. The applied magnetic fields range from 90 μT to 9 mT. The obtained results could be validated with calculations and macrorheological comparison measurements.

It can successfully be shown that especially the AC susceptometry is well-suited for the determination of the rheological properties of the matrix enclosing the particles. Stronger magnetic fields influence the rotational movement of the magnetic nanoparticles and lead to additional effects in the measurement results. Parametric measurements, e.g., at different temperatures or varying magnetic field amplitudes, can be applied enabling a separation of the different influencing factors.

Glossar

AC	Wechselfeld
ACF	System zur Messung magnetischer Wechselfelder
ACS	Wechselfeld-Suszeptometrie
CMSM	Cluster-Momenten-Superposition
DC	statisches Feld
DFG	Deutsche Forschungsgesellschaft
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EMG	Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik
HF-ACS	Hochfrequenz-Wechselfeld-Suszeptometrie-System
MNP	Magnetische Nanopartikel
MPS	Magnetpartikel-Spektroskopie
MRX	Magnetrelaxometrie
MSM	Momenten-Superposition
NF-ACS	Niederfrequenz-Wechselfeld-Suszeptometrie-System
PEG	Polyethylenglykol
RMF	System zur Messung rotierender Magnetfelder
RSS	Residualquadratsumme
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SPP	Schwerpunktprogramm
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device

Symbole

A	m^2	Fläche
A	m/J^3	Faktor in der Suszeptibilitätsberechnung (s. Abschnitt 2.3.3)
α	1	Gilbert-Dämpfungskonstante ($\approx 0,1$) (s. Abschnitt 2.1.1)
α	1	Faktor im Havriliak-Negami-Modell für die Breite des Spektrums
B	T	magnetische Flussdichte
B_{Ampl}	T	Amplitude der magnetischen Flussdichte
B_{DC}	T	magnetische Flussdichte im statischen Feld
$B_{\text{Fluxgates}}$	T	magnetisches Messsignal im MRX
B_{Offset}	T	Remanenz-Flussdichte im MRX
β	1	Faktor im Havriliak-Negami-Modell für die Symmetrie des Spektrums
β	1	Maß für die Breite der Verteilung
C	T	Geometriefaktor für die Flussdichte- berechnung im MRX
c_{Fe}	kg/m^3	Eisenkonzentration
D	m	Querlänge
d	m	Durchmesser
d_0	m	Grenzdurchmesser
d_{Hyd}	m	hydrodynamischer Partikeldurchmesser
d_{Kern}	m	Kerndurchmesser
d_{Kern}	m	Median der Kerngrößenverteilung
d_{s}	m	Grenzdurchmesser für superparamagnetische Partikel (s. Abschnitt 2.1.1)
d_{s}	m	Partikelhüllendicke
E	Pa	Elastizitätsmodul (s. Unterkapitel 2.2)
E	J	Energie
F	N	Kraft
f	Hz	Frequenz
f_{B}	Hz	charakteristische Frequenz für die Brownsche Relaxation
f_{c}	Hz	charakteristische Frequenz
G	Pa	Schermodul / Schubmodul
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
G^*	Pa	komplexes Schermodul / Schubmodul

G_{\parallel}	1	Dipolare Korrelationsfunktion für den parallelen Anteil der Suszeptibilität
G_{\perp}	1	Dipolare Korrelationsfunktion für den senkrechten Anteil der Suszeptibilität
γ	1/(sT)	gyromagnetisches Verhältnis ($\approx 1,76 \cdot 10^{11}$ 1/(sT) für ein Elektron) (s. Abschnitt 2.1.1)
γ	1	Scherdeformation
γ_e	1	elastische Scherdeformation
γ_v	1	viskose Scherdeformation
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate / Schergeschwindigkeit
H	A/m	magnetische Feldstärke
H_0	A/m	Betrag der magnetischen Feldstärke
H_C	A/m	magnetische Koerzitivfeldstärke
H_K	A/m	mikroskopische magnetische Koerzitiv- oder Anisotropiefeldstärke
h	1	Verhältnis zwischen magnetischem Feld und mikroskopischer magnetischer Koerzitivfeldstärke
h	m	Abstand (s. Unterkapitel 2.2)
I	kg m ²	Trägheitsmoment
ζ	m ³ Pa · s	Rotationsreibungskoeffizient
η	Pa · s	Viskosität
η_{\min}	Pa · s	minimale Viskosität
η_{rheo}	Pa · s	makrorheologisch gemessene Viskosität
η_{senkr}	Pa · s	erhaltene Viskosität aus ACS-Messungen mit überlagertem statischem Feld
η^*	Pa · s	komplexe Viskosität
θ	°	Winkel zwischen leichter Achse und äußerem magnetischem Feld
ϑ	°	Winkel zwischen magnetischem Moment und äußerem magnetischem Feld
K	Pa m ³	elastischer Rückstellparameter (s. Abschnitt 2.3.3)
K	J/m ³	Anisotropieenergiedichte
K_O	J/m ³	Oberflächenanisotropieenergiedichte
K_0	m ³ /J	Faktor in der Suszeptibilitätsberechnung
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante ($\approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
L	1	Langevin-Funktion
l	m	Länge
M	N m	Drehmoment (s. Unterkapitel 2.2)
M	N m	magnetisches Drehmoment (s. Abschnitt 2.3.3)
M	A/m	Magnetisierung
M_0	A/m	statische Magnetisierung
M_S	A/m	Sättigungsmagnetisierung

m	$A \cdot m^2$	magnetisches Moment
m_{eff}	$A \cdot m^2$	effektives magnetisches Moment
m_{Probe}	$A \cdot m^2$	magnetisches Nettomoment (s. Abschnitt 2.3.2)
m_s	$A \cdot m^2$	magnetisches Moment eines Einzelkerns
$m\%$	%	Massenanteil in Prozent
N	1	Anzahl der Partikel im Agglomerat
n	1/s	Drehzahl (s. Unterkapitel 2.2)
n	kg^3/m	Dichte
n	1	Kettenlänge (s. Unterkapitel 3.4)
ξ	1	Langevin-Parameter $\left(= \frac{mB}{k_B T} \right)$
ξ_{DC}	1	Langevin-Parameter im statischen magnetischen Feld
r_{Hyd}	m	hydrodynamischer Radius
ρ	1	Korrelationskoeffizient (s. Abschnitt 2.3.1)
σ	1	Energieverhältnis für die Néel-Relaxationszeitberechnung $\left(= \frac{KV_{\text{Kern}}}{k_B T} \right)$ (s. Abschnitt 2.1.2)
σ	1	Standardabweichung der logarithmischen Normalverteilung
T	K	Temperatur
t	s	Zeitpunkt
t_m	s	Messzeit
t_{mag}	s	Aufmagnetisierungszeit im MRX
$t_{\text{mess,F}}$	s	Messzeit im MRX
τ	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$	Schubspannung (s. Unterkapitel 2.2 und Abschnitt 2.3.3)
τ	s	Relaxationszeit
τ_B	s	Brownsche Relaxationszeit
$\tau_{B,\text{par}}$	s	Brownsche Relaxationszeit in zusätzlichem statischem Feld, parallel zum Anregungsfeld
$\tau_{B,\text{senkr}}$	s	Brownsche Relaxationszeit in zusätzlichem statischem Feld, senkrecht zum Anregungsfeld
$\tau_{B,0}$	s	Brownsche Relaxationszeit
τ_D	s	Brownsche Relaxationszeit (Raikher, s. Abschnitt 2.3.3)
τ_e	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$	elastische Schubspannung
τ_{eff}	s	effektive Relaxationszeit
τ_{immobil}	s	phänomenologische Relaxationszeit
τ_N	s	Néelsche Relaxationszeit
$\tau_{N,H}$	s	Néelsche Relaxationszeit im magnetischen Feld

τ_{Na}	s	Materialparameter
τ_{N_l}	s	longitudinale Néel-Relaxationszeit
τ_{N_t}	s	transversale Néel-Relaxationszeit
$\tau_{\text{N}0}$	s	Konstante für Berechnung der Néelschen Relaxationszeit ($\approx 10^{-9}$ s)
$\tau_{ }$	s	paralleler Anteil der Relaxationszeitkonstanten
τ_{\perp}	s	senkrechter Anteil der Relaxationszeitkonstanten
τ_v	Pa = N/m ²	viskose Schubspannung
τ_0	s	atomare Reorganisationszeit
ϕ	°	Winkel zwischen leichter Achse und magnetischem Moment
U_{AC}	V	Wechselspannung
μ	1	Poissonzahl $\left(= \frac{\Delta D/D}{\Delta l/l} \right)$
μ	1	Median der logarithmischen Normalverteilung
μ_0	N/A ²	magnetische Feldkonstante / Vakuumpermeabilität ($\approx 4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A ²)
V	m ³	Volumen (1 μL = 1 mm ³)
\bar{V}	m ³	mittleres Volumen
V_{Kern}	m ³	Partikelkernvolumen
V_{Hyd}	m ³	hydrodynamisches Partikelvolumen
v	m/s	Geschwindigkeit
vol%	%	Volumenanteil in Prozent
χ	1	magnetische Suszeptibilität
χ_{ges}	1	magnetische Gesamtsuszeptibilität
χ_0	1	statische magnetische Suszeptibilität
χ_{∞}	1	magnetische Suszeptibilität bei hohen Frequenzen
$\chi_{ }$	1	paralleler Anteil der magnetischen Suszeptibilität
χ_{\perp}	1	senkrechter Anteil der magnetischen Suszeptibilität
χ'	1	Realteil der magnetischen Suszeptibilität
χ''	1	Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität
χ_0^*	1	magnetischer Suszeptibilitätsfaktor im statischen Feld
χ_0^{**}	1	magnetischer Suszeptibilitätsfaktor für hydrodynamische Größenverteilung im statischen Feld
y	N m	stochastisches Antriebsmoment
ψ	°	Winkel zwischen magnetischem Moment und äußeren magnetischem Feld

ω	Hz	Kreisfrequenz ($= 2\pi f$)
ω_c	Hz	charakteristische Kreisfrequenz ($= 2\pi f_c$)

Inhaltsverzeichnis

Glossar	ix
Symbole	xi
Inhaltsverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Magnetische Nanopartikel	5
2.1.1 Statische Eigenschaften	6
2.1.2 Dynamische Eigenschaften	11
2.2 Rheologie	17
2.2.1 Viskosität	17
2.2.2 Scher- und Elastizitätsmodul	19
2.2.3 Viskoelastische Medien	20
2.2.4 Viskositätsmessung	21
2.3 Magnetische Messmethoden	24
2.3.1 AC-Suszeptibilität	24
2.3.2 Magnetrelaxometrie	29
2.3.3 Dynamik von geblockten magnetischen Nanopartikeln in verschiedenen Matrixmaterialien	32
3 Experimentelles	41
3.1 AC-Suszeptometrie	41
3.2 Magnetrelaxometrie	46
3.3 Referenzmethoden	47
3.4 Verwendete magnetische Nanopartikel	48
3.5 Verwendete Matrixmaterialien	50
4 Ergebnisse und Diskussionen	53
4.1 Untersuchungen zur Magnetfeldabhängigkeit der Brownschen Relaxationszeit	53
4.2 Glycerin-Wasser-Lösungen	60
4.3 Polyethylenglykol (PEG)	66
4.4 Gelatine	70
4.5 Diskussion	76
5 Zusammenfassung und Ausblick	79

Anhang	81
Makrorheologische Vergleichsmessung	81
Abbildungsverzeichnis	83
Tabellenverzeichnis	87
Literaturverzeichnis	89
Eigene Publikationen	99
Danksagung	101

1 Einleitung

Magnetische Nanopartikel (MNP) gewinnen in der Industrie, Bioanalytik und Medizin zunehmend an Bedeutung. Dabei dienen sie z. B. als Dämpfer in Lautsprechern, Marker in der Bioanalytik, Kontrastmittel in der Bildgebung, oder werden so funktionalisiert, dass sie an Krebszellen andocken können und dort – erwärmt durch ein äußeres Magnetfeld – dafür sorgen, dass die mutierten Zellen absterben [1–5]. Insbesondere für die Anwendung der Partikel in den bioanalytischen und medizinischen Bereichen ist es notwendig, die MNP und ihr Verhalten zu kennen. Es gibt optische Verfahren, die Partikel zu charakterisieren und so Informationen über z. B. ihre geometrischen Eigenschaften wie ihre Größe zu erhalten. Mögliche Messsysteme sind Dynamische Lichtstreuung (DLS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS). Oftmals sind auch die magnetischen Eigenschaften der Partikel von Bedeutung. Es gibt auch hier eine Vielzahl an Möglichkeiten, z. B. die Messung der statischen Magnetisierungskurve, das Untersuchen der Reaktion auf ein sprunghaft abgestelltes statisches magnetisches Feld (Magnetrelaxometrie (MRX)) oder das Verhalten in einem magnetischen Wechselfeld (AC-Suszeptometrie (ACS) oder die Magnetpartikel-Spektroskopie (MPS)). Aus den Reaktionen der Partikel auf ein statisches oder dynamisches Magnetfeld lässt sich nicht nur auf die Eigenschaften der Partikel schließen, sondern mitunter auch auf das sie umgebende Medium. Dafür eignen sich besonders Partikel, deren Reaktion auf das äußere Feld nicht nur zu einer Änderung der internen Magnetisierung (Néelsche Relaxation), sondern auch zu einer Rotationsbewegung führt (Brownsche Relaxation). Die rheologischen Eigenschaften des umgebenden Mediums (z. B. Viskosität und Schermodul) beeinflussen die Reaktion der Partikel auf das angelegte äußere Magnetfeld. So führt eine höhere Viskosität zu einer verlangsamten Relaxation nach Brown [6–8]. Für Analysezwecke im Bereich der Forschung befinden sich die MNP in der Regel in rein viskosen Medien, z. B. in (destilliertem) Wasser. In der Anwendung ist das umgebende Medium jedoch oft ein anderes, im medizinischen Bereich kann es Blut oder Gewebe sein, bei industrieller Verwendung sind auch Polymere möglich, die mit den magnetischen Nanopartikeln sogenannte Ferrogele bilden [9].

Die Möglichkeit über magnetische Messungen der MNP auf die rheologischen Eigenschaften der Matrix zu schließen, wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. So nutzten Roeben et al. die ACSuszeptometrie, um die Viskosität und das Schermodul von Ethylenglykol und Triethylenglykol zu bestimmen [6]. Sriviriyakul et al. untersuchten mit ACS-Messungen die rheologischen Eigenschaften von Xanthan [10]. Die optische Transmission im Magnetfeld verwendeten Tschöpe et al. um die Gelierung von Gelatine mit Nickel-Nanostäben zu beobachten [11]. Mit ACS-Messungen und CoFe_2O_4 -Partikeln in Gelatine wurde die Gelierung am Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik untersucht [12, 13].

Diese Arbeit ist im Rahmen des Teilprojekts „Dynamische magnetische Untersuchungen der Partikel-Matrix-Wechselwirkung magnetischer Hybridmaterialien“ des DFG-Schwerpunktprogramms SPP1681 „Feldgesteuerte Partikel-Matrix-Wechselwirkungen: Erzeugung, skalenübergreifende Modellierung und Anwendung magnetischer Hybridmaterialien“ entstanden. Im Projekt wurde sich mit der Fragestellung beschäftigt, wie die Matrixeigenschaften von z. B. Polymeren magnetisch steuerbar sind. Dazu gehört die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Nanopartikeln und der Matrix sowie des Einflusses des Magnetfeldes. Des Weiteren wurde der Einfluss der Längenskalen der Matrixmaterialien und der Größen der MNP analysiert. Der Einfluss der Skalen der Messmethoden wurde ebenfalls betrachtet: Liefern nanorheologische Untersuchungen die gleichen Ergebnisse wie die der Makrorheologie? Wird eine hochkonzentrierte Nanopartikelsuspension in den Medien verwendet, kann es bei makrorheologischen Untersuchungen zu dem magnetoviskosen Effekt kommen, der die Messungen der rheologischen Eigenschaften beeinflusst. Im Rahmen des Projekts wurde untersucht, inwieweit dieser Effekt auch in der Nanorheologie bestimmt werden kann. Da für die Nanorheologie besonders Partikel geeignet sind, die thermisch geblockt sind und allein nach Brown relaxieren, wird dabei besonders der Einfluss des Magnetfeldes auf die Brown-Relaxation betrachtet.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von MNP in verschiedenen Matrixmaterialien mittels dynamischer magnetischer Messungen und deren Auswertungen mit Hilfe verschiedener theoretischer Modelle. Durch Kooperationen mit verschiedenen Projektpartnern innerhalb des SPP1681 konnten verschiedenste MNP und Matrixmaterialien verwendet werden.

In **Kapitel 2** werden die statischen und dynamischen Eigenschaften der magnetischen Nanopartikel vorgestellt und es wird auf die Grundlagen der Rheologie eingegangen. Des Weiteren werden die verwendeten Messprinzipien der ACS und MRX beschrieben sowie mögliche Modelle betrachtet, mit deren Hilfe rheologische Eigenschaften aus ACS-Spektren extrahiert werden können. Nach diesen allgemeineren Betrachtungen werden in **Kapitel 3** die verwendeten Mess-, Partikel- und Matrixsysteme vorgestellt. Auf die Ergebnisse und deren Interpretation wird in **Kapitel 4** eingegangen. Dabei werden sowohl die Magnetfeldabhängigkeit der Brownschen Relaxation der magnetischen Nanopartikel in größeren magnetischen Wechselfeldern als auch das Verhalten der magnetischen

Nanopartikel in verschiedenen Matrixmaterialien wie Glycerin, Gelatine und Polyethylenglykol (PEG) betrachtet. Mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick schließt die Arbeit.

2

Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die notwendigen Grundlagen für die nachfolgenden Kapitel eingegangen, im Besonderen auf die statischen und dynamischen Eigenschaften magnetischer Nanopartikel. Zudem werden die Grundlagen der Rheologie und die verwendeten Messmethoden vorgestellt.

2.1 Magnetische Nanopartikel

Die verwendeten Nanopartikel-Proben liegen als stabile kolloidale Dispersionen magnetischer Nanopartikel in einem Fluid vor. Diese Dispersion wird auch als Ferrofluid bezeichnet.

Magnetische Nanopartikel bestehen im Allgemeinen aus einem magnetischen Kern, der von einer unmagnetischen Hülle umgeben ist. Der Kern mit dem Durchmesser d_{Kern} (s. Abbildung (Abb.) 2.1) besteht in der Regel aus ferromagnetischem Material, wie Eisen, Cobalt oder Nickel sowie ihren oxidischen Verbindungen. Generell wird von kugelförmigen Kernen ausgegangen, es sind auch andere Formen, z. B. Quader oder Stäbe, möglich.

Wenn einzelne Kernpartikel von einer Hülle umschlossen werden, spricht man von Einzelkernpartikeln. Mehrkernpartikel bezeichnen Partikel mit mehreren Kernen, die von einer gemeinsamen Hülle umgeben sind (s. Abb. 2.1). Die Hülle dient als Schutz vor der Oxidation des Kerns und verhindert Agglomeration z. B. durch magnetische Dipol-Dipol-Kräfte [14]. Die Hülle kann aus verschiedenen Materialien bestehen, z. B. Dextran, Carboxylsäure oder Polyacrylsäure. Zudem ist es möglich, die Hüllen zu funktionalisieren, beispielsweise mit Streptavidin, sodass Bindungen an Antikörper, Proteine oder Vitamine, z. B. Biotin, möglich sind. Mit Hilfe der funktionalisierten MNP sind homogene Bioassays möglich [15–18]. Wie Abbildung 2.1 zeigt, umfasst der hydrodynamische Durchmesser d_{Hyd} neben der Hülle sowohl die Funktionalisierungen als auch mögliche Bindungspartner.

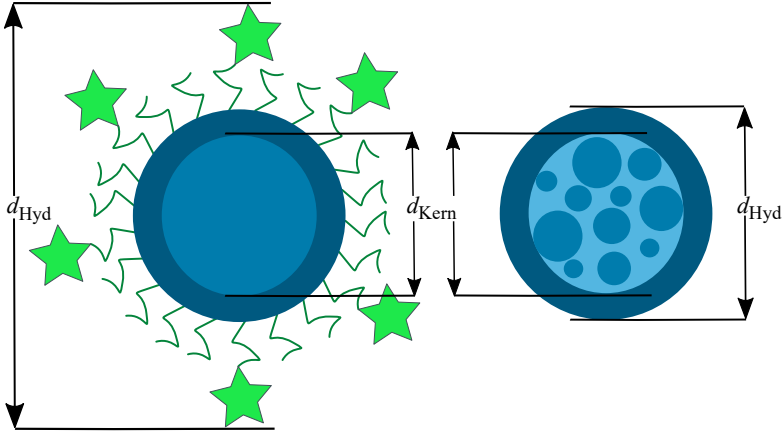


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau magnetischer Nanopartikel, links: Einzelkernpartikel mit Funktionalisierung und Bindungspartnern (Sterne), rechts: Mehrkernpartikel

2.1.1 Statische Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird auf die Eigenschaften der magnetischen Nanopartikel eingegangen, wenn sie einem statischen Magnetfeld ausgesetzt werden.

Allgemein berechnet sich das magnetische Moment m aus der Magnetisierung M und dem Volumen V des Probenkörpers: $m = MV$. Mit der Magnetisierung M und dem magnetischen Feld H lässt sich die magnetische Induktion B eines Magnetfeldes berechnen:

$$\begin{aligned} B &= \mu_0 (H + M) \\ &= \mu_0 H (1 + \chi) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ die magnetische Feldkonstante.

Die Suszeptibilität $\chi = \frac{dM}{dH}$ klassifiziert ein magnetisches Material anhand des Verhältnisses der Magnetisierung zu einem angelegten Feld.

Die Steigung bei $H = 0$ entspricht der Suszeptibilität im statischen Feld χ_0 :

$$\chi_0 = \left[\frac{dM}{dH} \right]_{H=0} \quad (2.2)$$

Sie ist u.a. abhängig von der Temperatur bzw. der thermischen Energie, der Korngröße und dem Material.

Wenn $\chi < 0$ ist, richtet sich die Magnetisierung entgegen der Richtung des angelegten äußeren Feldes aus und man spricht von diamagnetischem Material. Ohne äußeres Feld ist die Magnetisierung null. Diamagnetismus

lässt sich in jedem Atom beobachten. Da es ein sehr kleiner Effekt ist, überwiegen andere Magnetismus-Arten, wenn sie vorhanden sind.

Bei ideal supraleitendem Material ist $\chi = -1$ und dessen Inneres ist flussdichtefrei (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

Paramagneten sind durch ein $\chi > 0$ charakterisiert. Jedes Atom des Materials hat ein zufällig ausgerichtetes magnetisches Moment. Wenn kein Feld angelegt ist, heben sich die einzelnen magnetischen Momente in der Summe auf und die Nettomagnetisierung ist null. Je größer das angelegte Feld und je kleiner die Temperatur ist, desto mehr magnetische Momente richten sich in Richtung des angelegten Feldes aus. Die Magnetisierung steigt proportional mit der angelegten Feldstärke (s. Abb. 2.2). Die Proportionalitätskonstante ist χ .

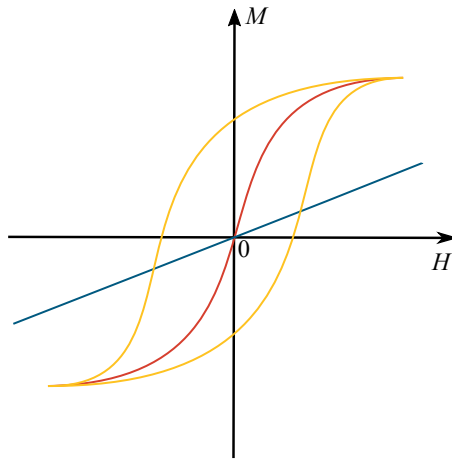


Abbildung 2.2: Magnetisierungskurven für ferromagnetisches (gelb), paramagnetisches (blau) und superparamagnetisches Material (rot)

Eine Nettomagnetisierung ohne angelegtes Feld ist bei Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten zu beobachten. Das Präfix bezieht sich auf die Wechselwirkung zwischen den Elektronen innerhalb des Materials [19].

In Ferromagneten liegen Domänen vor, sogenannte Weiß'sche Bezirke, die jeweils eine magnetische Vorzugsrichtung haben. Die Bezirke sind durch Blochwände voneinander getrennt. Je größer das angelegte Feld ist, desto mehr Bezirke richten sich in Feldrichtung aus und die Blochwände verschieben sich bis der komplette Körper in Richtung des Magnetfeldes magnetisiert ist. Die in diesem Fall erreichte maximale Magnetisierung wird als Sättigungsmagnetisierung M_S bezeichnet. Um die Nettomagnetisierung, die auch ohne angelegtes Feld vorhanden ist, zu kompensieren, ist ein entgegengesetztes Magnetfeld mit der Koerzitivfeldstärke H_C nötig. Abbildung 2.2 zeigt u.a. die M - H -Kurve eines Ferromagneten mit der typischen Hysterese.

Verringert man das Volumen des ferromagnetischen Körpers, so steigt die erforderliche Koerzitivfeldstärke (s. Abb. 2.3) bis zu dem Grenzdurchmesser d_0 an. Unterhalb dieses Durchmessers bildet sich aus energetischen Gründen nur noch eine Domäne aus. Verringert sich der Durchmesser weiterhin, erreicht er die Größe d_s . Ab dieser Größe kann das magnetische Moment reagierend auf die thermische Energie frei fluktuieren, während die einzelnen Momente der Atome ihre Ordnung relativ zueinander beibehalten. Diesen Zustand bezeichnet man als Superparamagnetismus, der keine Hysterese aufweist [5].

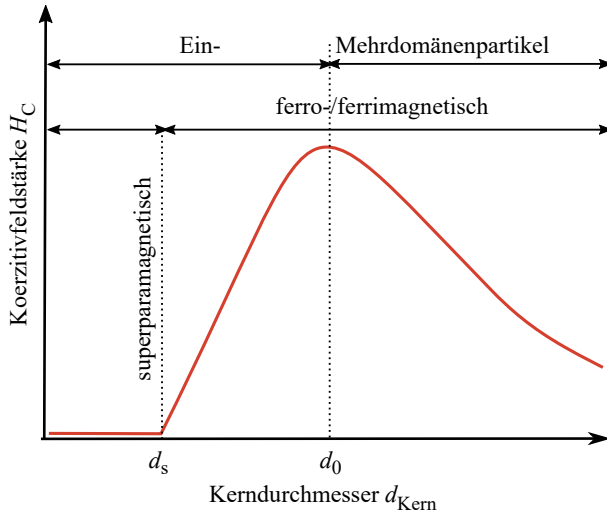


Abbildung 2.3: Entstehung des Superparamagnetismus als Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C vom Kerndurchmesser d_{Kern} (nach [20])

Die Relaxationszeit τ der Nettomagnetisierung von superparamagnetischen Partikeln lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben [21, 22]:

$$\tau = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\frac{\Delta E}{k_B T}}} \frac{M_S (1 + \alpha^2)}{2K\gamma\alpha} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Dabei ist ΔE die Energiebarriere, die das magnetische Moment zum Umflippen überwinden muss, und $k_B T$ die thermische Energie. Ausgehend von Partikeln, die nicht miteinander wechselwirken, liegt der Vorfaktor τ_0 in einer Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-9} s und wird von der Temperatur nur wenig beeinflusst [23]. Einflussgrößen sind die materialspezifische Gilbert-Dämpfungskonstante $\alpha \approx 0,1$ und das gyromagnetische Verhältnis

$\gamma \approx 1,76 \cdot 10^{11} \text{ 1/(sT)}$ eines Elektrons [24]. Die magnetische Energiebarriere setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen, bei denen es sich sowohl um intrinsische als auch extrinsische Effekte handelt. Dies sind z. B. die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie. Im einfachsten Fall geht man von einer uniaxialen Form aus, womit sich $\Delta E = K \cdot V$ ergibt. Hier beschreibt K die Anisotropieenergiedichte und V das Volumen. Für kleine Partikel liegen bei Raumtemperatur ΔE und $k_B T$ in der gleichen Größenordnung, sodass das magnetische Moment durch thermische Aktivierung umflappen und Superparamagnetismus beobachtet werden kann. Neben der Temperatur und der Größe der Partikel ist auch ein entscheidender Faktor, in welchem Zeitbereich gemessen wird. Um Superparamagnetismus beobachten zu können, muss die Messzeit in der Größenordnung der Relaxationszeit τ (s. Gleichung (Gl.) 2.3) sein [5]. Die Magnetisierungskurve eines Superparamagneten (s. Abb. 2.2) lässt sich mit der Langevin-Funktion beschreiben:

$$\frac{M}{M_S} = L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (2.4)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung M_S und dem Langevin-Parameter ξ , der sich wie folgt zusammensetzt:

$$\xi = \frac{mB}{k_B T} \quad (2.5)$$

Dabei ist mB die magnetische und $k_B T$ die thermische Energie. Sind die Partikel immobil bzw. liegen als Pulver vor, muss die Anisotropieenergie KV ebenfalls berücksichtigt werden.

Der geringe Volumenanteil magnetischen Materials in Ferrofluiden (typisch $< 10 \%$) wird mit der reduzierten Sättigungsmagnetisierung ϕM_S berücksichtigt:

$$\frac{M}{\phi M_S} = L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (2.6)$$

In der Regel liegt in einem Ferrofluid eine Größenverteilung von magnetischen Momenten vor. Mit Hilfe einer Größenverteilung $f(m)$ der magnetischen Momente der Nanopartikel und der Langevin-Funktion $L(\xi)$ (s. Gl. 2.6) lässt sich durch die Integration über die einzelnen magnetischen Momente die Magnetisierungskurve beschreiben. Das mittlere Volumen eines magnetischen Nanopartikels \bar{V} und die Eisenkonzentration c_{Fe} des Ferrofluids werden mit einem Vorfaktor berücksichtigt:

$$M(H) = \frac{1}{\bar{V} c_{Fe}} \int_0^\infty m f(m) L(\xi) dm \quad (2.7)$$

Eine direkte Abhängigkeit vom Kernvolumen V_{Kern} der magnetischen Nanopartikel ergibt sich aus dem Zusammenhang $m = M_S V_{Kern}$ mit der mittleren Sättigungsmagnetisierung M_S :

$$M(H) = M_S \int_0^\infty V_{Kern} f(V_{Kern}) L(\xi) dV_{Kern} \quad (2.8)$$

Die Magnetisierung von eindomänigen Partikeln lässt sich mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell beschreiben. Dabei wird neben der Eindomänigkeit von folgenden Voraussetzungen ausgegangen: Die Partikel haben eine uniaxiale Anisotropie und wechselwirken nicht untereinander. Die Magnetisierungsrichtung ändert sich nur über die homogene Rotation. Die Umagnetisierungsvorgnge verlaufen unendlich schnell, da nur das externe Feld die Magnetisierung beeinflusst. Thermische Fluktuation spielt keine Rolle [25]. Damit ergibt sich die Gesamtenergie eines Stoner-Wohlfarth-Partikels zu

$$E = KV_{\text{Kern}} \sin^2 \phi - \mu_0 M_S V_{\text{Kern}} H \cos(\theta - \phi) \quad (2.9)$$

mit der Anisotropieenergie des Partikel $KV_{\text{Kern}} \sin^2 \phi$ und der magnetischen Feldenergie $\mu_0 M_S V_{\text{Kern}} H \cos(\theta - \phi)$. Dabei ist M_S die Sättigungsmagnetisierung, H die Amplitude des angelegten Feldes, ϕ der Winkel zwischen leichter Achse (auch Anisotropieachse genannt) und magnetischem Moment m sowie $\psi = \theta - \phi$ der Winkel zwischen magnetischem Moment m und der Richtung des angelegten Feldes H (s. Abb. 2.4) [25].

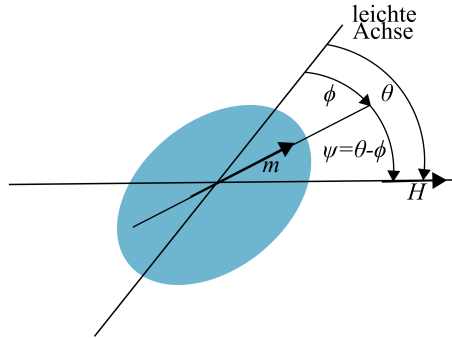


Abbildung 2.4: Stoner-Wohlfarth-Partikel mit der Winkeldefinition

Die Gesamtenergie E des Stoner-Wohlfarth-Partikels hat zwei Energieminima, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Unter der Annahme, dass H und θ gegeben sind, hängt die Lage der Minima von dem Winkel ϕ ab. Für den Fall, dass $H = 0$ oder sehr klein ist, liegen die Minima bei $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$, und somit sind das magnetische Moment m und die leichte Achse parallel oder antiparallel zueinander. Zwischen diesen beiden Minima muss eine Energiebarriere überwunden werden, die durch die Anisotropieenergie zu begründen ist. Je groer H ist, desto kleiner wird die Energiebarriere [26–28]. Für die Lage der Minima gelten folgende Bedingungen:

$$\frac{dE}{d\phi} = 0 \text{ und } \frac{d^2E}{d\phi^2} > 0 \quad (2.10)$$

Falls das äußere Feld parallel zur leichten Achse ausgerichtet ist, liegen die Energieminima parallel und antiparallel zur leichten Achse. Wenn für beide Bedingungen null gilt, gibt es nur ein Minimum.

Die Amplitude H_K des äußeren Magnetfeldes, das nötig ist, um die Energiebarriere zu überwinden, ist abhängig von der Anisotropieenergiedichte K und der Sättigungsmagnetisierung M_S :

$$H_K = \frac{2K}{\mu_0 M_S} \quad (2.11)$$

H_K wird auch mikroskopische Koerzitiv- oder Anisotropiefeldstärke genannt [25].

In größeren Magnetfeldern liegt bei den MNP, deren leichte Achse nicht parallel oder antiparallel zu H liegt, auch das magnetische Moment m nicht mehr (anti-)parallel zur leichten Achse. Für die in dieser Arbeit verwendeten Magnetfeldamplituden kann von einer Anti-/Parallelität ausgegangen werden.

2.1.2 Dynamische Eigenschaften

Im vorherigen Abschnitt wurde auf die Eigenschaften der magnetischen Nanopartikel im statischen Fall eingegangen. Das dynamische Verhalten der MNP, wenn sich das Magnetfeld ändert, wird in diesem Abschnitt beschrieben.

Nach Abschalten eines äußeren Magnetfeldes lassen sich zwei Relaxationsprozesse beobachten: die Relaxation nach Néel und die Relaxation nach Brown. Die Formeln, die die Relaxationsprozesse beschreiben, unterscheiden sich je nach Größe des magnetischen Moments und des äußeren Magnetfeldes. Wenn der Langevin-Parameter $\xi = \frac{mB}{k_B T} \ll 1$ ist (s. Gl.

2.5), spricht man vom sogenannten Kleinfeld. Dies ist der Bereich der Langevin-Kurve, in dem die Magnetisierung proportional zum angelegten Feld ist. Ist der Langevin-Parameter größer als eins, müssen die Relaxationszeiten feldabhängig berechnet werden.

Relaxationsprozesse im Kleinfeld

Die Prozesse im sogenannten Kleinfeld sind intensiv erforscht worden und lassen sich auch mathematisch gut beschreiben [23, 28–32].

Néelsche Relaxation

Die Relaxation nach Néel beschreibt das Umflippen des magnetischen Moments im Kern eines magnetischen Nanopartikels, ohne dass sich das Partikel physisch bewegt. Uniaxiale Partikel haben eine sogenannte leichte Achse, an der sich das magnetische Moment ausrichtet. Die Berechnung

im Nullfeld erfolgt mit der Formel für die Relaxationszeit τ der Nettomagnetisierung von superparamagnetischen Partikeln (s. Abschnitt 2.1.1 und Gl. 2.3). Wenn die Amplitude des Magnetfeldes null und die thermische Energie größer als die Anisotropieenergie ist, ist das Flippen durch die thermische Fluktuation parallel oder antiparallel zur leichten Achse möglich. Damit ergibt sich die Néelsche Relaxationszeit

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp(\sigma) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV_{\text{Kern}}}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Die Anisotropieenergie setzt sich aus dem Volumen V_{Kern} des Kernpartikels und der effektiven magnetischen Anisotropieenergiedichte K zusammen.

Die magnetische Anisotropie beschreibt die Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung und setzt sich bei MNP hauptsächlich aus der Form-, der Kristall- und der Oberflächenanisotropie zusammen [28]. Bei Partikeln mit einem sehr kleinen Durchmesser ist die Oberflächenanisotropie dominant: $K_O \sim 1/d$. Mit größer werdendem Durchmesser überwiegt zunehmend die Formanisotropie. Der Vorfaktor τ_0 liegt in einer Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-9} s, unter der Annahme, dass die Partikel nicht miteinander wechselwirken [23]. Ausgehend von $\tau_0 = 10^{-9}$ s und $KV_{\text{Kern}} = k_B T$ ergibt sich $\tau_N \approx 3$ ns. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, hängt es auch von der Messzeit ab, ob Superparamagnetismus beobachtet werden kann. In einer Messzeit von $t_m = 1$ s können mit den angenommenen Werten mehr als $3 \cdot 10^8$ Umlapppvorgänge stattfinden. Bei einer Anisotropieenergie, die zehn Mal größer ist als die thermische Energie, ergibt sich eine Néelsche Relaxationszeit von $\tau_N \approx 20 \mu\text{s}$, sodass bei einer Messzeit $t_m = 1$ s ($t_m \approx 5 \cdot 10^4 \tau_N$) kein Superparamagnetismus beobachtet werden kann. Liegt stattdessen die Messzeit im μs -Bereich kann es beobachtet werden. Für kleine statische Felder haben Coffey et al. [29] folgende Gleichung aufgestellt, basierend auf einem Paper von Brown [23]:

$$\tau_{N,H} = \frac{\sqrt{\pi}\tau_{N0}}{\sigma^{1/2}(1-h^2)} \left[(1+h) \cdot \exp\left(-\sigma(1+h)^2\right) + (1-h) \cdot \exp\left(-\sigma(1-h)^2\right) \right]^{-1} \quad (2.13)$$

Der dimensionslose Parameter h ist definiert als $h = \frac{H}{H_K} = \frac{H\mu_0 M_S}{2K}$. Die

Konstante τ_{N0} ist in der Größenordnung von 10^{-9} s [33]. Diese Gleichung gilt für kleine statische Felder ($h \leq 0,4$) sowie $\sigma \geq 2$ und unter der Annahme, dass die leichte Achse parallel zum Feld ausgerichtet ist [34].

Für $h \ll 1$, aber $\sigma \gg 1$ kann folgende Formel verwendet werden, die auf Browns Ansatz beruht (s. Gl. 2.13)[23, 30]:

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi} \tau_{Na}}{2\sigma^{1/2}} \cdot \exp(\sigma) \quad (2.14)$$

Hier ist τ_{Na} ein von der Kerngröße unabhängiger Materialparameter [29, 33].

Im Allgemeinen wird für die Auswertung der Messungen die Näherung (2.12) verwendet.

Brownsche Relaxation

Die zweite Möglichkeit auf ein äußeres Magnetfeld zu reagieren, ist die Brownsche Relaxation. Hier rotiert das komplette Partikel inklusive möglicher Funktionalisierungen und angebundener Moleküle. Nach Abschalten des Feldes folgen die Partikel der Brownschen Molekularbewegung. Die Zeit der Relaxation wird mit Hilfe der Brownschen Relaxationszeitkonstanten τ_B bestimmt. Dabei muss neben dem hydrodynamischen Durchmesser d_{Hyd} auch die Viskosität η des umgebenden Mediums berücksichtigt werden. Bei der Berechnung wird von Medien ausgegangen, die rein viskos sind, sogenannten Newtonschen Medien (s. Abschnitt 2.2.1):

$$\tau_B = \frac{3\eta V_{Hyd}}{k_B T} \quad (2.15)$$

Effektive Relaxation

Wenn die Partikel frei beweglich sind, sind beide Relaxationsmechanismen möglich und man spricht von einer effektiven Relaxation mit der Zeitkonstanten τ_{eff} . Berechnen lässt sie sich als Parallelschaltung der Brownschen und Néelschen Relaxation nach folgender Formel [31, 32]:

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \cdot \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (2.16)$$

Abbildung 2.5 zeigt die Relaxationszeiten im Kleinfeld in Abhängigkeit von dem hydrodynamischen Durchmesser für verschiedene Viskositäten η . Es wird von $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s, einer Hüllendicke $d = 10$ nm, einer Anisotropieenergiedichte $K = 1 \cdot 10^4$ J/m³, einer Temperatur $T = 300$ K und Viskositäten von $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ und 1 Pa · s ausgegangen.

Es dominiert immer der Prozess mit der kleineren Zeitkonstante. Bei den oben genannten Bedingungen und einer Viskosität $\eta = 1$ mPa · s (Wasser) dominiert bis zu einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa $d_{Hyd} = 39,99$ nm der Néelsche und bei einem größeren Durchmesser der

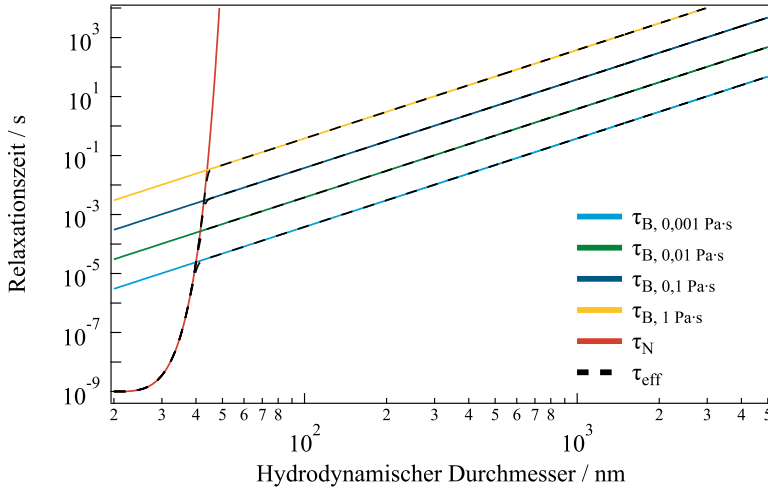


Abbildung 2.5: Die Relaxationszeiten τ_N , τ_B und τ_{eff} aufgetragen über den hydrodynamischen Durchmesser und in Abhängigkeit der Viskosität η . Es wird von $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s, einer Hüllendicke $d = 10$ nm, einer Anisotropieenergiedichte $K = 1 \cdot 10^4$ J/m³ und einer Temperatur $T = 300$ K ausgegangen.

Brownsche Prozess. Mit steigender Viskosität verschiebt sich der Wechsel des dominierenden Relaxationsprozesses zu größeren hydrodynamischen Durchmessern.

Im Allgemeinen liegt in einer Nanopartikel-Probe eine Größenverteilung sowohl des hydrodynamischen als auch des Kerndurchmessers vor, sodass beide Prozesse zu beobachten sind.

Wenn $\tau_N \gg \tau_B$ ist, wird der Relaxationsprozess allein von der Brownschen Relaxation dominiert.

Falls die Partikel immobilisiert sind, z. B. durch Anbindungen an große Moleküle oder das feste Einbetten in eine Matrix, ist ausschließlich die Relaxation nach Néel möglich.

Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass die beiden Prozesse nicht miteinander gekoppelt sind. Entgegen der Annahme zeigten Untersuchungen, dass insbesondere bei großen Magnetfeldern in der Praxis eher von gekoppelten Prozessen ausgegangen werden muss [35].

Handelt es sich bei der umgebenden Matrix um ein komplexeres Medium, das nicht rein viskos ist, so müssen die Berechnungen um entsprechende Modelle erweitert werden (s. Abschnitt 2.3.3).

Feldabhängige Relaxationsprozesse

Feldabhängige Relaxationsprozesse sind Gegenstand zahlreicher theoretischer Studien. Dieckhoff et al. [34] geben einen ausführlichen Überblick über verschiedene Theorien und wenden sie erfolgreich auf experimentelle Daten an.

Als numerische Grundgleichung wird oft die Fokker-Planck-Gleichung verwendet, die die Dynamik der Magnetisierung eines Ensembles von magnetischen Nanopartikeln in Magnetfeldern einschließlich thermischer Fluktuationen beschreibt [36, 37].

Feldabhängige Relaxation nach Néel

Für die feldabhängige Relaxation nach Néel in Wechselfeldern gibt es bisher kein mathematisches Modell. Die Abhängigkeit von größeren statischen Feldern wurde schon mehrfach untersucht, zumeist mit der Einschränkung, dass die leichte Achse parallel zum magnetischen Feld liegt [26]:

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp \left(\frac{KV_{\text{Kern}}}{k_B T} \left(1 - \frac{\mu_0 H M_S}{2K} \right)^2 \right) \quad (2.17)$$

Deissler et. al haben die Fokker-Planck-Gleichung für die Néel-Relaxation für verschiedene Anregungsfelder numerisch gelöst. Dabei gilt auch hier die Annahme, dass die leichte Achse parallel zum Anregungsfeld liegt [24].

Feldabhängige Relaxation nach Brown

Für größere Felder haben Yoshida und Enpuku [38] eine phänomenologische Gleichung auf Grundlage der numerischen Lösung der Fokker-Planck-Gleichung aufgestellt, mit der sich die Brownsche Zeitkonstante auch außerhalb des linearen Bereichs der Langevin-Funktion bestimmen lässt:

$$\tau_B = \frac{\tau_{B,0}}{\sqrt{1 + 0,07\xi^2}} \quad (2.18)$$

Die Zahlenwerte des Exponenten und des Faktors von ξ sind in [39] präzisiert worden:

$$\tau_B = \frac{\tau_{B,0}}{\sqrt{1 + 0,126\xi^{1,72}}} \quad (2.19)$$

Es konnte gezeigt werden, dass die Gleichung 2.19 gut für ξ -Werte über 100 angewendet werden kann [39]. Die Formeln 2.18 und 2.19 beziehen

sich auf die Position des Maximums des simulierten Imaginärteils eines AC-Suszeptibilitätsspektrums (s. Abschnitt 2.3.1). Die simulierten Spektren zeigen Asymmetrien, die sich mit steigendem ξ verstärken, auch wenn von monodispersen Partikeln ausgegangen wird [34].

Gratz et al. [40] haben für kleine Feldbereiche ebenfalls die Fokker-Planck-Gleichung gelöst und ein empirisches Modell aufgestellt:

$$\tau_B = \frac{\tau_{B,0}}{\left(1 + 0,113\xi^2\right)^{0,36}} \quad (2.20)$$

Dabei hatten sie keine sphärischen Nanopartikel im Blick, sondern gingen von Stäbchen aus. Des Weiteren verwendeten sie als Grundlage für ihr empirisches Modell nicht wie Yoshida et al. [38] die Position des Maximums des Imaginärteils, sondern fitteten das simulierte Spektrum mit dem Debye-Modell (s. Gl. 2.42) und bestimmten aus dem Fit den arithmetischen Mittelwert für die charakteristische Frequenz ω_c :

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty f(\omega_c) \frac{\chi_0}{1 - i\frac{\omega}{\omega_c}} d\omega_c \quad (2.21)$$

mit

$$f(\omega_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\omega_c\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(\omega) - \ln(\omega_c))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.22)$$

als logarithmische Normalverteilungsfunktion der charakteristischen Frequenz $\omega_c = 2\pi f_c$. Unabhängig von den σ -Werten wird bei $\omega/\omega_c = 1$ das Maximum des Imaginärteils bestimmt.

Damit akzeptieren sie eine kleine Verschiebung im Vergleich zur Position des Maximums des Imaginärteils durch die steigende Asymmetrie mit größer werdendem ξ [41].

Bei den vorgestellten Modellen wird von einer Kurvenform ausgegangen, die der des Debye-Modells entspricht. Mit zunehmender Amplitude des angelegten Magnetfeldes, einem dementsprechend größer werdendem ξ und dem Erreichen der nichtlinearen Bereiche der Langevin-Kurve ist eine sich ändernde Kurvenform mit zunehmender Asymmetrie zu beobachten. Fock et al. [42] beachten diesen Umstand in ihrem Modell, indem sie zusätzliche Faktoren einführen, mit denen die Asymmetrie beschrieben werden kann. Aufgrund der Komplexität der phänomenologischen Gleichung von Fock et al. wird dieses Modell hier für die Auswertung nicht verwendet.

Die Gleichungen 2.18, 2.19 und 2.20 werden in Unterkapitel 4.1 auf die gemessenen Spektren angewendet und validiert.

Brownsche Relaxation in einem Wechselfeld mit überlagertem statischen Feld

Zusätzlich zu einem Wechselfeld können die Partikel einem statischen Feld B_{DC} ausgesetzt sein. Für ein Feld, das senkrecht zum Wechselfeld anliegt, und Partikel, die über ein hohes ξ_{DC} verfügen, haben Martsenyuk et al. [36] folgende Gleichung für die Brownsche Relaxation aufgestellt:

$$\tau_{\text{B,senkr}} = \frac{2L(\xi_{\text{DC}})}{\xi_{\text{DC}} - L(\xi_{\text{DC}})} \tau_{\text{B},0} \quad (2.23)$$

mit der Langevin-Funktion $L(\xi_{\text{DC}})$ (s. Gl. 2.4). Wenn $\xi_{\text{DC}} \gg 1$ ist, vereinfacht sich die Gleichung 2.23 zu

$$\tau_{\text{B,senkr}} = \frac{2\tau_{\text{B},0}}{\xi_{\text{DC}}} = \frac{6\eta}{M_{\text{S}}B_{\text{DC}}} \frac{V_{\text{Hyd}}}{V_{\text{Kern}}}. \quad (2.24)$$

Kann von Partikeln mit einer vernachlässigbaren Hüllendicke ausgegangen werden, sodass $V_{\text{Hyd}} \cong V_{\text{Kern}}$ gilt, ist die charakteristische Frequenz $f_c = 1/\tau_{\text{B}}$ proportional zu dem statischen Feld B_{DC} , aber unabhängig vom Partikelvolumen.

Für den Fall, dass das zusätzliche statische Feld parallel zum Wechselfeld anliegt, gilt folgender Zusammenhang [36]:

$$\tau_{\text{B,par}} = \frac{d \ln L(\xi_{\text{DC}})}{d \ln \xi_{\text{DC}}} \tau_{\text{B},0} \quad (2.25)$$

Für $\xi_{\text{DC}} \gg 1$, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\tau_{\text{B,par}} = \frac{\tau_{\text{B},0}}{\xi_{\text{DC}}}. \quad (2.26)$$

2.2 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre der Deformation und des Fließens von Material. Sie ist ein sehr umfassendes Feld und beschreibt nicht nur das Fließverhalten von Flüssigkeiten, sondern auch das Deformationsverhalten von Festkörpern. Im Folgenden wird sich auf die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen konzentriert.

2.2.1 Viskosität

Wie fließfähig oder zäh ein Fluid ist, wird unter anderem mit Hilfe der Viskosität beschrieben. Je zäher ein Fluid ist, desto höher ist die Viskosität η , deren Einheit im Allgemeinen in $\text{mPa} \cdot \text{s}$ angegeben wird.

Newton definierte bereits 1687 die Viskosität wie folgt (s. Abb. 2.6):

Im Spalt zwischen zwei Flächen, die den Abstand h voneinander haben, befindet sich ein viskoses Medium. Die obere Fläche A wird mit der gleichförmigen Geschwindigkeit v parallel zu der unbeweglichen unteren Platte verschoben. Dabei gilt, dass das viskose Medium an den Platten haftet, sodass es nicht rutschen oder gleiten kann, und dass es zu keinen turbulenten Strömungen kommt, sondern laminare Fließbedingungen herrschen. Die für die Verschiebung benötigte Kraft F ist proportional zur Fläche A und Scherrate $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}$ [43, 44].

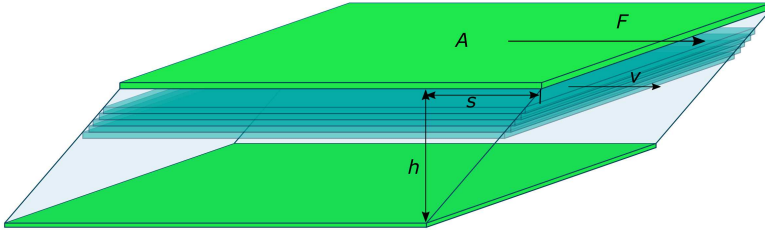


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells zur Erläuterung des Newtonschen Gesetzes (nach [44])

Mit der Viskosität η als Proportionalitätskonstante folgt

$$F = \eta A \frac{dv}{dh} = \eta A \dot{\gamma}. \quad (2.27)$$

Die Viskosität η lässt sich mit dem Newtonschen Gesetz berechnen:

$$\eta = \frac{F}{A} \frac{1}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.28)$$

mit der Schubspannung $\tau = \frac{F}{A}$.

Die Proportionalität zwischen Viskosität η , Scherrate $\dot{\gamma}$ und Schubspannung τ gilt ausschließlich für das Fließverhalten rein viskoser, sogenannter Newtonscher Medien, wie z. B. Wasser oder Glycerin. Bei diesen Medien ist die Viskosität allein von Temperatur und Druck abhängig.

Ein Newtonsches Medium lässt sich mit einem Dämpfer-Modell veranschaulichen. Die Kraft auf den Dämpferkolben und die jeweilige Kolbengeschwindigkeit sind proportional zueinander. Der Proportionalitätsfaktor entspricht der Viskosität η , also dem Fließwiderstand der Dämpferflüssigkeit. Die Verformungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist unter konstanter Belastung gleichbleibend. Da das idealviskose Medium keinen elastischen Anteil hat, bleibt die Verformung nach Ende der Belastung erhalten [44].

2.2.2 Scher- und Elastizitätsmodul

Mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells lassen sich weitere wichtige Größen der Rheologie veranschaulichen. Es gelten dieselben Bedingungen wie in Abschnitt 2.2.1. Die untere Platte ist fest, die obere beweglich. Zwischen den beiden Platten befindet sich nun ein elastischer Feststoff als Messprobe, der an beiden Platten haftet und im gesamten Messspalt homogen verformt wird.

Mit der Auslenkung s und dem Plattenabstand h lässt sich die Scherdeformation γ berechnen:

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (2.29)$$

Da s und h die Einheit einer Länge besitzen, ist die Scherdeformation γ dimensionslos.

Bei konstanter Temperatur ist das Verhältnis zwischen Scherdeformation γ und Schubspannung τ in einem idealelastischen Festkörper konstant. Es lässt sich mittels des Schermoduls G (auch Schubmodul genannt) definieren:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.30)$$

Umgestellt nach τ ergibt sich das Hookesche Gesetz: $\tau = G \cdot \gamma$.

Das Schermodul beschreibt die Steifigkeit der Messprobe und wird in der Einheit Pascal angegeben. Durch zwischenmolekulare oder kristalline Kohäsionskräfte wird der Wert von G vergrößert. So lange der linear-elastische Bereich nicht verlassen wird, ist das Schermodul unabhängig von Höhe und Dauer der Scherbelastung konstant.

Veranschaulichen lässt sich das Verhalten eines idealelastischen Körpers mit Hilfe eines Feder-Modells. Bei Zugkraft wird die Feder verformt und behält die Verformung bei, solange die Kraft aufgewendet wird. Die Proportionalität zwischen aufgewendeter Kraft und Auslenkung lässt sich mittels des Schermoduls G , das hier der Federkonstante entspricht, ausdrücken. Nach Ende der Krafteinwirkung geht die Feder wieder in ihre Ausgangslage zurück [44].

Für isotrop linear-elastisches Material ist über die Poissonzahl μ das Schermodul G mit dem Elastizitätsmodul E verbunden:

$$E = 2 \cdot G (1 + \mu) \quad (2.31)$$

Mit $\mu = \frac{\Delta D/D}{\Delta l/l}$ wird das Verhältnis der Querdehnung ($\Delta D/D$) zur Längsdehnung ($\Delta l/l$) beschrieben. Je niedriger der Wert ist, desto spröder ist das Material. Den maximalen Wert von $\mu = 0,5$ hat viskoelastisches Material, auf das im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Es ist sehr dehnbar und zeigt keine Volumenänderung bei Belastung [44].

2.2.3 Viskoelastische Medien

Zeigt ein Material sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten wird es viskoelastisch genannt.

Sein Verhalten lässt sich durch verschiedene Modelle beschreiben, u.a. das Maxwell-Modell, das Voigt-Kelvin-Modell und das Jeffrey-Modell.

Das Maxwell-Modell sieht eine Reihenschaltung von Dämpfer (viskoser Anteil) und Feder (elastischer Anteil) vor, das Voigt-Kelvin-Modell eine Parallelschaltung dieser Elemente. Das Jeffrey-Modell ist eine Kombination aus den beiden vorher genannten.

Bei viskoelastischen Flüssigkeiten wird das Maxwell-Modell verwendet. Unter einer Krafteinwirkung wird zunächst die Feder reagieren und sich auslenken. Erst bei längerer Krafteinwirkung wird auch der Dämpferkolben beginnen sich zu bewegen und sich kontinuierlich ausdehnen, solange die Kraft wirkt. Nach Ende der Krafteinwirkung wird die Feder in ihren Ausgangszustand zurückspringen, während der Dämpfer in seiner Auslenkung verharret. Es bleibt also eine Deformation zurück.

Bei Serienschaltung setzt sich die Gesamtdeformation aus der Summe der Einzeldeformationen zusammen:

$$\gamma_{\text{ges}} = \gamma_v + \gamma_e \quad (2.32)$$

Dabei entspricht γ_v dem viskosen und γ_e dem elastischen Deformationsanteil. Eine identische Formel lässt sich für die Scherrate $\dot{\gamma}$, der zeitlichen Ableitung der Deformation aufstellen. Die Schubspannung ist für alle Komponenten identisch: $\tau = \tau_v = \tau_e$.

Aus der Summe der Scherraten und den Gesetzen nach Newton und Hook ergibt sich für ein Maxwell-Element folgende Differenzialgleichung [44]:

$$\dot{\gamma}_{\text{ges}} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{\eta} + \frac{\dot{\tau}_e}{G} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (2.33)$$

Das Voigt-Kelvin-Modell beschreibt das Verhalten viskoelastischer Festkörper. Durch die Parallelschaltung von Feder und Dämpfer können die beiden Elemente nur gemeinsam und mit derselben Stärke ausgelenkt werden. Eine sprungartige Verformung der Feder ist also durch die Bremswirkung des Dämpfers nicht möglich. Auch beim Ende der Krafteinwirkung ist eine spontane Reaktion der Feder ausgeschlossen. Durch ihre Antriebsenergie ist jedoch ein vollständiges Erreichen der Ausgangslage möglich und es bleibt keine Deformation zurück. Aufgrund der Bremswirkung des Dämpfers findet auch die Rückstellung zeitverzögert statt.

Bei Parallelschaltung ergibt sich die Gesamt-Schubspannung aus den Einzelbeiträgen der beiden Elemente:

$$\tau_{\text{ges}} = \tau_v + \tau_e \quad (2.34)$$

Die Scherraten und Schubspannungen sind für den viskosen und elastischen Anteil identisch. Die Differenzialgleichung für ein Voigt-Kelvin-Element lautet [44, 45]

$$\tau = \tau_v + \tau_e = \eta \cdot \dot{\gamma}_v + G \cdot \gamma_e = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma. \quad (2.35)$$

2.2.4 Viskositätsmessung

Die Viskosität lässt sich über kein Messverfahren direkt bestimmen, sondern muss immer über andere Messgrößen ermittelt werden.

Die Auswahl an möglichen Messsystemen und -verfahren für makrorheologische Messungen ist groß. Je nach Messbereich und Anforderungen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Vorwissen über die rheologischen Eigenschaften des zu untersuchenden Stoffes ist nicht nur hilfreich, sondern unerlässlich. Dabei muss auch beachtet werden, dass mit den makrorheologischen Messungen nur makrorheologische Effekte untersucht werden können, während sich Effekte auf der Mikro- oder Nanoskala nicht beobachten lassen.

Nicht jede rheologische Eigenschaft lässt sich mit jedem Messsystem aufnehmen, zudem spielen verschiedene Nebeneffekte unterschiedlich große Rollen. Dementsprechend lassen sich Messungen an verschiedenen Systemen oft nur schwer miteinander vergleichen.

Aufgrund der Vielfalt kann im Weiteren nur auf einige wenige Messmöglichkeiten eingegangen werden.

Die Messung der Zeit einer durch das Messmedium sinkenden Kugel gehört zu den ältesten Rheometertests. Der Vorteil dieser Kugelfallviskosimeter ist ihre Simplizität. Nachteilig ist, dass bei optischer Bestimmung der Messzeit die Messflüssigkeit transparent sein muss. Zudem sollte die Messflüssigkeit rein viskos sein, da die Scherbedingungen nicht konstant sind [44].

Viele Rheometer haben zwei mögliche Messmodi, die hier zunächst allgemein vorgestellt werden sollen: Rotations- und Oszillationsversuche.

Bei Rotationsversuchen wird die Drehzahl n bzw. die Scherrate $\dot{\gamma}$ vorgegeben. Diese Versuche werden für rein viskose Flüssigkeiten gewählt, die keine Fließgrenze haben. Das Messergebnis ist die Schubspannung τ , mit der sich die Newtonsche Viskosität berechnen lässt (s. Gl. 2.28). Der umgekehrte Weg ist ebenso möglich. Die Schubspannung τ , also das Drehmoment M wird eingestellt, und die Messgröße ist die Scherrate $\dot{\gamma}$ [44].

Für viskoelastische Fluide werden eher Oszillationsversuche verwendet. Ausgehend vom Zwei-Platten-Modell mit der beweglichen oberen und festen unteren Platte kommen die oberen Schichten der Messprobe in Bewegung und es ergibt sich eine Auslenkung [44].

Ein weit verbreitetes Messsystem ist das Platte-Platte-System (s. Abb. 2.7(a)). Im Allgemeinen ist die untere Platte unbeweglich, während die obere als Rotor arbeitet. Der Plattenradius muss deutlich größer sein als der Abstand zwischen den beiden Platten. In diesem System ist die Scherrate vom Radius und Plattenabstand abhängig, was besonders bei Rotationsversuchen nachteilig ist. Am Rand der Platten sind Scherrate und -deformation maximal. Je größer der Plattenabstand ist, desto niedriger werden Scherrate und -deformation. Die Wahl des Plattenabstandes ist abhängig vom zu messenden Medium. Besonders wenn Partikel im Medium dispergiert sind, sollte der Plattenabstand deutlich größer als die Partikel sein. Statt der oberen Platte ist auch ein Kegel möglich, sodass sich ein Kegel-Platte-System ergibt. Wichtige Kenngrößen sind hier der Kegelradius und der Kegelwinkel. Je viskoser das zu messende Fluid ist,

desto kleiner sollte der Kegelradius sein. Eine große Scherfläche ist für niederviskose Fluide von Vorteil. Bei niederviskosen Fluiden besteht bei Rotationsmessungen aufgrund der Massenträgheit bzw. Zentrifugalkraft die Gefahr, dass sie aus dem Messspalt fließen.

Bei diesem Aufbau ist die Scherrate unabhängig vom Kegelradius und auch vom Radius innerhalb des Kegels. Eine konstante Drehzahl führt also zu einer konstanten Scherrate im kompletten Aufbau. Bei viskoelastischen Proben können jedoch Randeffekte durch die Elastizität auftreten, z. B. das Herauskriechen der Messprobe oder instabiles Fließverhalten [44].

Des Weiteren gibt es Zylinder-Messsysteme, die aus einem äußeren Messbecher und einem inneren Messkörper bestehen, die um eine gemeinsame Drehachse gelagert sind (s. Abb. 2.7(b)). Wenn der Messkörper angetrieben wird, spricht man von der Searle-Methode, bei der Couette-Methode dreht sich der äußere Messbecher um die gemeinsame Drehachse. Vorteil dieser Systeme ist, dass niederviskose Flüssigkeiten nicht aus dem Messspalt herausfließen können.

Der Nachteil der Searle-Methode ist die Entstehung sogenannter Taylor-Wirbel. Wenn niederviskose Flüssigkeiten hohen Drehzahlen ausgesetzt sind und turbulente Fließbedingungen auftreten, treten diese Wirbel infolge von Zentrifugalkräften und Trägheitseffekten des Fluids auf. Diese Effekte sind bei der Couette-Methode ausgeschlossen [44].

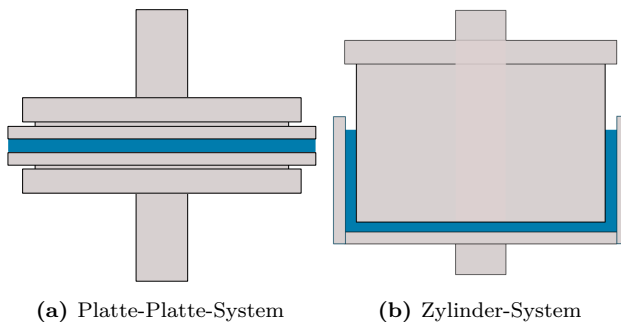


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der Messeinheit

Bei der Mikro- und Nanorheologie werden die zu messenden Medien nicht von außen verformt, sondern es wird die Bewegung von Partikeln im Medium verwendet, um Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften ziehen zu können.

Es wird zwischen aktiven und passiven Methoden unterschieden. Für die aktiven Methoden werden die Partikel durch eine äußere Kraft, z. B. ein elektrisches oder magnetisches Feld, bewegt, bei der passiven Methode wird die Brownsche Molekularbewegung der Partikel genutzt [46–49]. Passive Methoden sind z. B. die „Diffusing Wave Spectroscopy“, eine

Variante der Dynamischen Lichtstreuung, die auch in trüben Medien möglich ist und die Vielfachstreuung von Laserlicht analysiert [50, 51], die Video-Mikroskopie, bei der die Partikel unter einem Mikroskop gefilmt und mittels einer Software verfolgt werden [52, 53] oder die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie, in der die Intensität fluoreszierender Partikel über der Zeit mit einem Konfokalmikroskop aufgenommen und ausgewertet wird [54, 55]. Als aktive Methoden gelten z. B. die Rasterkraftmikroskopie [56, 57], optische oder magnetische Pinzetten [58–60] und die AC-Suszeptometrie [6, 13, 61].

Für die Mikro- und Nanorheologie sind nur geringe Probenmengen nötig, sodass auch mit wenig vorhandenem Material gemessen werden kann, z. B. lebende Zellen oder andere biologische Proben [57, 60]. Dabei wird die zu messende Probe deutlich weniger beansprucht als in der Makrorheologie. Des Weiteren kann in einem höheren Frequenzbereich gemessen werden als es in der Makrorheologie möglich ist.

Die verwendeten Partikel sind in einem Größenbereich von einigen nm bis mehreren μm . Je nach Methode sind sie z. B. magnetisch oder fluoreszierend. Die Größe der Sonden spielt besonders bei den zu untersuchenden Medien eine Rolle, die charakteristische Strukturelemente wie Schlaufen oder Maschen bilden. Abhängig von ihrer Größe können sich die Partikel in der Struktur frei bewegen oder sind mit ihr in Kontakt. Das Verhältnis zwischen Partikel- und Strukturgröße hat dementsprechend auch Auswirkungen auf die resultierenden Messergebnisse. Wenn die Partikel deutlich größer sind als die Maschen, wird die makroskopische Viskosität gemessen, sind sie deutlich kleiner, die des Lösungsmittels [62–64].

Wenn magnetische Partikel im Medium suspendiert sind und einem Magnetfeld ausgesetzt werden, können die Partikel je nach Größe und Konzentration die Viskosität beeinflussen.

Bei geringer Konzentration und kleinen Partikeldurchmessern kommt es zwischen den Partikeln trotz angelegtem Magnetfeld zu keiner Wechselwirkung untereinander. In diesem Fall erhöht sich die Viskosität bei makrorheologischen Rotationsmessungen leicht, wenn die Rotationsachse und die Magnetfeldrichtung senkrecht zueinander stehen, da die Rotation der Partikel dann behindert wird. Diese Erhöhung der Viskosität wird auch Rotationsviskosität genannt [65, 66]. Erhöht sich die Größe und der Volumenanteil der Partikel, kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität, wenn das Fluid bei angelegtem Magnetfeld gesichert wird. Die Partikel wechselwirken miteinander und bilden kettenartige Strukturen, die die Scherung behindern. Mit zunehmender Scherrate vermindert sich die Viskositäts-erhöhung, da die Ketten dann aufbrechen. In Anwesenheit des magnetischen Feldes ist demnach eine Scherverdünnung zu beobachten [67, 68]. Dieser sogenannte magnetoviskose Effekt lässt sich in erster Linie beim Eintreten der magnetischen Kraft und der Scherkraft beobachten. Bei nanorheologischen Messungen, z. B. mittels ACS-Untersuchungen, fehlt die Scherkraft von außen, sodass bei großen Magnetfeldern und hoher Partikelkonzentration nur der Effekt der Kettenbildung die Messergebnisse beeinflussen kann.

2.3 Magnetische Messmethoden

Zur Untersuchung der dynamischen magnetischen Eigenschaften magnetischer Nanopartikel kommen mehrere Messmethoden in Betracht. In diesem Unterkapitel soll auf die Messprinzipien der Magnetrelaxometrie (MRX) und der AC-Suszeptometrie eingegangen werden. Des Weiteren wird auf die Möglichkeiten der nanorheologischen Untersuchungen mittels ACS-Messungen eingegangen.

2.3.1 AC-Suszeptibilität

Bei der AC-Suszeptometrie (ACS) werden die magnetischen Nanopartikel einem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt:

$$H(t) = H_0 e^{i\omega t} = H_0 (\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) \quad (2.36)$$

mit $\omega = 2\pi f$. Damit rotiert das Wechselfeld in der komplexen Ebene gegen den Uhrzeigersinn. In der Regel ist dessen Betrag H_0 in einer Größenordnung, in der die Magnetisierung der MNP im linearen Teil der Langevin-Funktion (s. Abschnitt 2.1.1) bleibt. Die resultierende Magnetisierung der Partikel kann dem Feld nicht instantan, sondern nur verzögert folgen. Dieses Verhalten kann mit der komplexen Suszeptibilität χ anhand des Debye-Modells beschrieben werden

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.37)$$

mit dem Realteil χ' in Phase und dem Imaginärteil χ'' , der um 90° phasenverschoben zum angelegten Wechselfeld ist. Dabei zeigt das negative Vorzeichen das verzögerte Nacheilen der Magnetisierung. Bei einer Addition würde sie dem magnetischen Wechselfeld vorauslaufen, was physikalisch nicht möglich ist. Die Magnetisierung lässt sich aus dem Produkt des Anregungsfeldes und der Suszeptibilität berechnen:

$$M(t) = \text{Re} \left[\chi H_0 e^{i\omega t} \right] = H_0 (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \quad (2.38)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität lässt sich über folgende Differenzialgleichung lösen:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [M_0(t) - M(t)] \quad (2.39)$$

Dabei beschreibt τ die Relaxationszeit der Partikel. Es kann sich dabei also um τ_N , τ_B oder τ_{eff} handeln. Die statische Magnetisierung $M_0(t)$ setzt sich wie folgt zusammen:

$$M_0(t) = \chi_0 H_0 \cos(\omega t) = \text{Re} \left[\chi_0 H_0 e^{i\omega t} \right] \quad (2.40)$$

Hier ist χ_0 die statische Suszeptibilität, die als konstant angenommen werden kann. Sie ergibt sich allgemein aus der Steigung der Magnetisierungskurve der Partikel bei $H = 0$. Liegen superparamagnetische Nanopartikel vor, lässt sich die statische Suszeptibilität also aus der Langevin-Kurve bestimmen (s. Abschnitt 2.1.1). Berechnet werden kann die statische Suszeptibilität nach

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 n m^2}{3 k_B T} \quad (2.41)$$

mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 , der Dichte der Partikel n , dem magnetischen Moment eines einzelnen MNP m und der thermischen Energie $k_B T$.

Wenn die Gleichungen 2.38 und 2.40 in 2.39 eingesetzt werden, ergibt sich die komplexe Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Magnetfeldes [28]:

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.42)$$

mit dem Realteil

$$\chi' = \chi_0 \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.43)$$

und dem Imaginärteil

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.44)$$

Abbildung 2.8 zeigt den Imaginär- und den Realteil über $\omega\tau$ aufgetragen. Bei kleinen Frequenzen ist die Magnetisierung der Partikel in Phase mit dem Anregungsfeld. Dementsprechend ist der Wert des Realteils maximal, während der Imaginärteil nahe null ist. Ist die Frequenz hoch, kann die Magnetisierung dem Anregungsfeld nicht mehr folgen und sowohl Real- als auch Imaginärteil der Suszeptibilität gehen asymptotisch gegen null. Zwischen diesen beiden Frequenz-Extrema nimmt der Realteil kontinuierlich ab. Seinen Wendepunkt hat er bei $\omega\tau = 1$. Da $\omega = 2\pi f$ ist, lässt sich hier die charakteristische Frequenz $f_c = (2\pi\tau)^{-1}$ bestimmen, bei der der Imaginärteil sein Maximum hat. Setzt man die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Formeln für τ_N , τ_B oder τ_{eff} in die entsprechende Gleichungen ein, lassen sich z. B. Kerndurchmesser, Viskosität oder hydrodynamischer Durchmesser berechnen.

Da in der Regel eine Größenverteilung von Kerngröße $f(V_{\text{Kern}})$ und hydrodynamischer Größe $f(V_{\text{Hyl}})$ vorliegt, kann das Debye-Modell zum generalisierten Debye-Modell erweitert werden [69–71]:

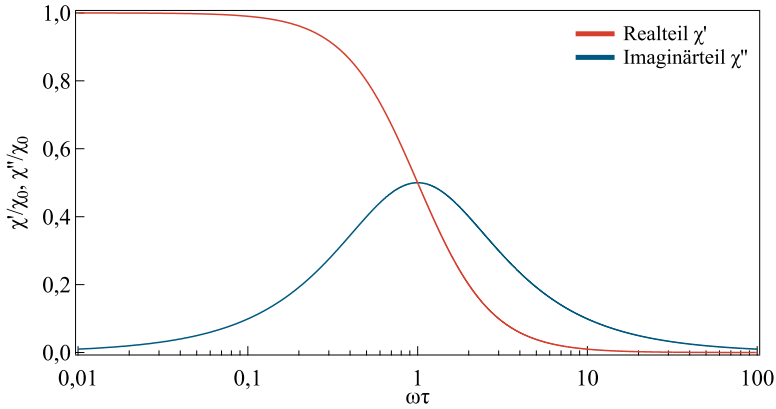


Abbildung 2.8: Real- und Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität aufgetragen über $\omega\tau$

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty f(V_{\text{Hyd}}) \int_0^\infty \frac{\mu_0 n m^2 V_{\text{Kern}}}{3k_B T} \frac{f(V_{\text{Kern}})}{1 + i\omega\tau_{\text{eff}}} dV_{\text{Kern}} dV_{\text{Hyd}} + \chi_\infty \quad (2.45)$$

Dabei berücksichtigt χ_∞ , dass der Realteil der Suszeptibilität in Experimenten auch bei großen Frequenzen im MHz-Bereich nicht gleich null ist. Ein Grund dafür können superparamagnetische Nanopartikel sein, deren Relaxationszeiten deutlich kleiner als $1\text{ }\mu\text{s}$ sind und nach Néel relaxieren. Aber selbst bei thermisch geblockten MNP, bei denen die Néel-Relaxation ausgeschlossen ist, geht die Suszeptibilität bei hohen Frequenzen (1 MHz) nicht auf null.

In der Regel sind die leichten Achsen in einem MNP-Ensemble in alle drei Raumrichtungen zufällig verteilt. Es gibt einen Anteil, der wie die magnetischen Momente zur Richtung des Magnetfeldes parallel (\parallel) ist, und einen, der senkrecht (\perp) ausgerichtet ist. Für die Suszeptibilität gilt allgemein, dass im dreiachsigen kartesischen Koordinatensystem für den parallelen Anteil eine Richtung und für den senkrechten Anteil zwei Richtungen zu berücksichtigen sind [35]:

$$\chi_{\text{ges}}(\omega) = \frac{1}{3}\chi_{\parallel}(\omega) + \frac{2}{3}\chi_{\perp}(\omega). \quad (2.46)$$

mit den Relaxationszeiten für den parallelen (τ_{\parallel}) und senkrechten (τ_{\perp}) Anteil:

$$\tau_{\parallel}^{-1} = \tau_{N_1}^{-1} + \tau_B^{-1} \text{ und } \tau_{\perp}^{-1} = \tau_{N_t}^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (2.47)$$

wobei τ_{N_t} die transversale und τ_{N_l} die longitudinale Néel-Relaxationszeit und τ_B die Relaxationszeit nach Brown beschreibt. Wenn die magnetischen Momente m sich nach dem Magnetfeld ausrichten, müssen sie beim parallelen Anteil der Suszeptibilität die Energiebarriere KV_{Kern} überwinden (Stoner-Wohlfarth-Modell, s. Abschnitt 2.1.1). Die longitudinale Néel-Relaxationszeit τ_{N_l} entspricht der bekannten Néel-Zeitkonstante (s. Gl. 2.12). Für thermisch geblockte MNP wird der χ_{\parallel} -Term durch die Brownsche Rotation dominiert. Aufgrund der Tatsache, dass die Umorientierung des magnetischen Moments innerhalb eines Potentialtopfes des Stoner-Wohlfarth-Modells geschieht (so genannte intra-potential-well Beiträge) ist die transversale Néel-Relaxationszeit sehr klein (≈ 1 ns) [72]. Daher wird χ_{\perp} durch τ_{N_t} bestimmt. Daraus folgt, dass χ_{\perp} für Anregungsfrequenzen bis mind. 1 MHz konstant ist. Für die Gesamtsuszeptibilität ergibt sich

$$\chi_{\text{ges}}(\omega) = \frac{1}{3} \left(\frac{\chi_{\parallel}}{1 + i\omega\tau_{\parallel}} + 2\chi_{\perp} \right). \quad (2.48)$$

Dementsprechend wird für den Realteil eines MNP-Ensembles mit zufällig verteilten leichten Achsen erwartet, dass er bei niedrigen Frequenzen ($\omega\tau_{\parallel} \ll 1$) durch $\chi_0 = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) = \frac{\mu_0 n m^2}{3k_B T}$ beschrieben werden kann. Bei großen Frequenzen ($\omega\tau_{\parallel} \gg 1$) geht für thermisch geblockte Partikel der parallele Anteil gegen null, da die Energiebarriere nicht mehr überwunden werden kann und somit nicht mehr zur Suszeptibilität beiträgt. Es bleibt der senkrechte Anteil, der einen endlichen und konstanten Wert liefert: $\chi = \frac{2}{3}\chi_{\perp}$. Damit ist χ auch bei thermisch geblockten Partikeln bei hohen Frequenzen nicht wie im Standard-Debye-Modell (s. Gl. 2.42) gleich null [72–74].

Gleichung 2.45 vereinfacht sich, wenn man von sphärischen Nanopartikeln mit einer identischen Sättigungsmagnetisierung M_S sowie den Größenverteilungen $f(d_{\text{Hyd}})$ für den hydrodynamischen und $f(d_{\text{Kern}})$ für den Kerndurchmesser ausgeht zu [71]

$$\chi(\omega) = \chi_0^* \int_0^{\infty} f(d_{\text{Hyd}}) \int_0^{\infty} \frac{d_{\text{Kern}}^6 f(d_{\text{Kern}})}{1 + i\omega\tau_{\text{eff}}} dd_{\text{Kern}} dd_{\text{Hyd}} + \chi_{\infty} \quad (2.49)$$

mit

$$\chi_0^* = \frac{\mu_0 n M_S^2}{3k_B T} \left(\frac{\pi}{6} \right)^2. \quad (2.50)$$

Dieses Modell eignet sich auch für Partikel mit mehreren Kernen, den sogenannten Mehrkernpartikeln (s. Unterkapitel 2.1). Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich eine effektive Kerngröße ergibt, die u.a. von der Interaktion der einzelnen Kerne untereinander abhängt. Sie ist nicht vergleichbar mit Größenbestimmungen mittels optischer Verfahren, z. B. der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der die einzelnen Kernbestandteile erkennbar sein können.

Die effektive Relaxationszeit τ_{eff} wird wie in Gleichung 2.16 gezeigt berechnet. Dabei dominiert immer der schnellere Relaxationsprozess. Für $\tau_N \ll \tau_B$ wird über die Größenverteilung der Kerndurchmesser gewichtet mit d_{Kern}^6 integriert.

Für thermisch geblockte Partikel mit $\tau_N \gg \tau_B$ wird entsprechend über die Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser integriert:

$$\chi(\omega) = \chi_0^{**} \int_0^\infty \frac{f(d_{\text{Hyd}})}{1 + i\omega\tau_B} dd_{\text{Hyd}} + \chi_\infty \quad (2.51)$$

mit

$$\chi_0^{**} = \frac{\mu_0 n M_S^2}{3k_B T} \left(\frac{\pi}{6} \left(\bar{d}_{\text{Kern}}^3 \right) \right)^2 \quad (2.52)$$

Hier ist \bar{d}_{Kern} der Median der Kerngrößenverteilung.

Bei den vorherigen Berechnungen der Suszeptibilität wurde davon ausgegangen, dass die hydrodynamische Größe und die Kerngröße unkorreliert sind. Wird von einer identischen Hüllendicke d_s für alle magnetischen Nanopartikel ausgegangen, ergibt sich der hydrodynamische Durchmesser d_{Hyd} zu $d_{\text{Hyd}} = d_{\text{Kern}} + 2 \cdot d_s$. Daraus folgt für die Berechnung der Suszeptibilität [71]

$$\chi(\omega) = \chi_0^* \int_0^\infty \frac{d_{\text{Kern}}^6 \cdot f(d_{\text{Kern}})}{1 + i\omega\tau_{\text{eff}}} dd_{\text{Kern}} + \chi_\infty \quad (2.53)$$

wobei der Anteil für die Brownschen Zeitkonstante dabei mit

$$\tau_B = \frac{\pi\eta (d_{\text{Kern}} + 2d_s)^3}{2k_B T} \quad (2.54)$$

berechnet wird. Besonders bei kleinen Einzelkernpartikeln mit dünnen Hüllen müssen korrelierte Größen angenommen werden [42]. Dafür kann das generalisierte Debye-Modell (s. Gl. 2.45) um einen Korrelationsfaktor erweitert werden, sodass sich für Real- und Imaginärteil folgende

Gleichungen ergeben:

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \chi_0^* \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{d_{\text{Kern}}^6 \cdot f(d_{\text{Kern}}, d_{\text{Hyd}})}{1 + (\omega\tau_{\text{eff}})^2} dd_{\text{Kern}} dd_{\text{Hyd}} + \chi_\infty \\ \chi''(\omega) &= \chi_0^* \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{d_{\text{Kern}}^6 \cdot f(d_{\text{Kern}}, d_{\text{Hyd}}) \cdot \omega\tau_{\text{eff}}}{1 + (\omega\tau_{\text{eff}})^2} dd_{\text{Kern}} dd_{\text{Hyd}}\end{aligned}\quad (2.55)$$

mit

$$\begin{aligned}f(d_{\text{Kern}}, d_{\text{Hyd}}) &= \frac{1}{2\pi d_{\text{Kern}} d_{\text{Hyd}} \sigma_{\text{Kern}} \sigma_{\text{Hyd}}} \exp \left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)} \right. \\ &\cdot \left(\left(\frac{\ln(d_{\text{Kern}}) - \ln(\mu_{\text{Kern}})}{\sigma_{\text{Kern}}} \right)^2 + \left(\frac{\ln(d_{\text{Hyd}}) - \ln(\mu_{\text{Hyd}})}{\sigma_{\text{Hyd}}} \right)^2 \right. \\ &\left. \left. - 2\rho \left(\frac{\ln(d_{\text{Kern}}) - \ln(\mu_{\text{Kern}})}{\sigma_{\text{Kern}}} \right) \left(\frac{\ln(d_{\text{Hyd}}) - \ln(\mu_{\text{Hyd}})}{\sigma_{\text{Hyd}}} \right) \right) \right]\end{aligned}\quad (2.56)$$

und dem Korrelationskoeffizienten ρ , sowie dem Median μ und der Standardabweichung σ für die Verteilung der Kerngrößen und der hydrodynamischen Größen [42].

Phänomenologisch lassen sich AC-Suszeptibilitätsspektren mit dem Havriliak-Negami-Modell beschreiben:

$$\chi = \chi_\infty + \frac{\chi_0}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\beta} \quad (2.57)$$

Dabei sind χ_∞ die Suszeptibilität bei hohen Frequenzen und χ_0 die Amplitude des frequenzabhängigen Anteils. Die Breite des Spektrums lässt sich mit α beeinflussen, β beschreibt die Symmetrie. Mit $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ ergibt sich das Standard-Debye-Modell (s. Gl. 2.42) [75].

2.3.2 Magnetrelaxometrie

Mit einem Magnetrelaxometer lässt sich die Reaktion magnetischer Nanopartikel nach dem sprunghaften Abschalten eines statischen Magnetfeldes messen.

Dafür ist ein homogenes Magnetfeld von Vorteil, in dem die magnetischen Momente der Partikel, die zuvor statistisch verteilt waren, zunächst

ausgerichtet werden. Nach dem sprunghaften Abschalten relaxieren die Partikel und deren magnetischen Momente verteilen sich wieder statistisch im Volumen. Die Relaxationszeiten sind u.a. abhängig vom umgebenden Medium und der Größe der Partikel (s. Abschnitt 2.1.2). Abbildung 2.9 zeigt in Grün das angelegte äußere Magnetfeld, in Rot das Nettomoment der Nanopartikel und in Blau das aufgenommene Signal der Magnetfeldsensoren, bei denen es sich hier um Fluxgate-Sensoren handelt.

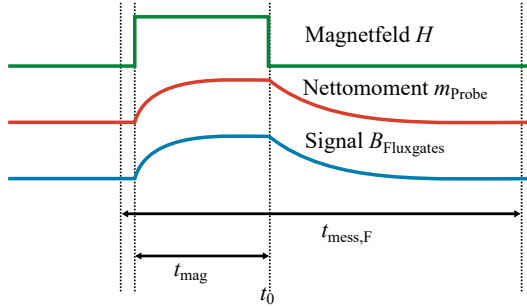


Abbildung 2.9: Das Anregungssignal des MRX ist in Grün dargestellt, das Nettomoment der Probe in Rot und das detektierte Signal der Fluxgate-Sensoren in Blau

Nach dem Abschalten des externen Magnetfeldes nimmt das magnetische Streufeld der MNP ähnlich einer Exponentialfunktion mit der Zeit ab. Beschreiben lässt sich dieses Verhalten für Partikel mit identischen Relaxationszeiten τ über der magnetischen Flussdichte $B(t)$

$$B(t) = B_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.58)$$

mit der Flussdichte B_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ und der Relaxationszeit τ . Dabei kann es sich abhängig von den Partikeln um τ_N , τ_B oder τ_{eff} handeln.

Im Allgemeinen liegt eine Größenverteilung der Partikel vor. Damit ist das Relaxationssignal eine Überlagerung der Relaxationszeiten und kann ausgehend von der Brownschen Relaxation phänomenologisch mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschrieben werden [76]:

$$B(t) = B_0 \exp(-t/\tau)^\beta + B_{\text{Offset}} \quad (2.59)$$

mit dem Maß für die Breite der Verteilung β und der Berücksichtigung der Remanenz-Flussdichte B_{Offset} .

Für die Relaxation nach Néel haben Berkov und Kötitz [77] folgende Gleichung aufgestellt, die insbesondere für kleine Anregungsfelder gilt:

$$B(t) = B_0 \ln \left(1 + \frac{t_{\text{mag}}}{\tau} \right) + B_{\text{Offset}} \quad (2.60)$$

mit der Magnetisierungszeit t_{mag} .

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Berechnung mit der Magnetisierungszeit nicht allgemein gültig ist und stattdessen die phänomenologische Zeitkonstante τ_{immobil} der geeignetere Parameter ist [16]. Unter Berücksichtigung der Magnetisierung und der Annahme einer identischen Sättigungsmagnetisierung sowie effektiven Anisotropiekonstanten aller magnetischer Nanopartikel und einer Größenverteilung der Kerndurchmesser lässt sich der komplette Prozess der Néelschen Relaxation mit dem sogenannten Momenten-Superpositions-Modell (MSM-Modell) beschreiben [78]:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{mag}}(t_{\text{mag}}) = & M_S \int f(d_{\text{Kern}}, \mu_{\text{Kern}}, \sigma_{\text{Kern}}) \frac{\pi d_{\text{Kern}}^3}{6} \\
 & \cdot L(d_{\text{Kern}}, H_{\text{mag}}, T) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_{\text{mag}}}{\tau_{\text{N,H}}}\right) \right] \\
 & \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{N}}}\right) dd_{\text{Kern}}
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Dabei beschreibt die erste Exponentialfunktion den Aufmagnetisierungsprozess und die zweite den Relaxationsprozess. M_S ist die Sättigungsmagnetisierung, L die Langevin-Funktion (s. Gl. 2.6), $\tau_{\text{N,H}}$ die Néel-Relaxationszeit im Magnetfeld und τ_{N} die Relaxation nach Néel nach Abschalten des Feldes (s. Gl. 2.12). Für die Größenverteilungsdichtefunktion f wird oft eine logarithmische Normalverteilung angenommen:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left(\frac{-(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.62}$$

mit dem Median μ und der Standardabweichung σ der Variablen $\ln(x)$. Das MSM-Modell wurde zum Cluster-Momenten-Superpositions-Modell (CMSM) erweitert, um auch die Brownsche Relaxation beschreiben zu können [79, 80]:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{rel}}(t_{\text{mag}}) = & M_S \int f(d_{\text{Hyd}}, \mu_{\text{Hyd}}, \sigma_{\text{Hyd}}) \int f(d_{\text{Kern}}, \mu_{\text{Kern}}, \sigma_{\text{Kern}}) \\
 & \frac{\pi d_{\text{Kern}}^3}{6} L(d_{\text{Kern}}, H_{\text{mag}}, T) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_{\text{mag}}}{\tau_{\text{eff,H}}}\right) \right] \\
 & \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right) dd_{\text{Kern}} dd_{\text{Hyd}}
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Demzufolge wird $\tau_{N,H}$ durch $\tau_{\text{eff},H}$ bzw. τ_N durch τ_{eff} ersetzt und zusätzlich eine logarithmisch normalverteilte Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser angenommen. Dies bildet sich in der Formel durch eine weitere Größenverteilungsdichtefunktion der hydrodynamischen Durchmesser und eine Integration über d_{Hyd} ab. Dabei wird davon ausgegangen, dass hydrodynamischer Durchmesser und Kerndurchmesser unkorreliert sind.

2.3.3 Dynamik von geblockten magnetischen Nanopartikeln in verschiedenen Matrixmaterialien

Auf die Grundlagen der Rheologie wurde in Unterkapitel 2.2 eingegangen. Wenn in den Medien magnetische Nanopartikel suspendiert sind, können die rheologischen Eigenschaften mittels der dynamischen magnetischen Messmethoden (s. Unterkapitel 2.3) bestimmt werden. Die Untersuchung der Viskosität auf der Nanoskala wird Nanorheologie genannt [6]. Dabei ist es wichtig, dass die magnetischen Nanopartikel thermisch geblockt sind und allein nach Brown relaxieren, da über die Néelsche Relaxation keine Aussage über das umgebende Medium gemacht werden kann.

Wenn es sich um rein Newtonsches Verhalten handelt, kann die Viskosität direkt über die Formel der Brownschen Zeitkonstante (s. Gl. 2.15) bestimmt werden. Unter der Annahme, dass es keine Relaxation nach Néel gibt, lässt sich mittels der AC-Suszeptometrie (s. Abschnitt 2.3.1) über das standardmäßig eingesetzte Debye-Modell die charakteristische Frequenz bestimmen, bei der $\omega\tau_B = 2\pi f_c\tau_B = 1$ gilt. Somit lässt sich die Formel für τ_B nach der Viskosität η umstellen und die (lokale) Viskosität berechnen:

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi f_c V_{\text{Hyd}}} \quad (2.64)$$

Die Modelle für rheologisch komplexeres Verhalten (s. Abschnitt 2.2.3) können auf verschiedenen Wegen für die Auswertung von ACS-Messungen verwendet werden.

In Abschnitt 2.2.3 wurde die Differenzialgleichung für ein Maxwell-Element vorgestellt (s. Gl. 2.33). Wählt man als Ansatz für die Schubspannung $\tau(t) = \tau_0 \cdot \exp(i\omega t)$ und für die Scherrate $\dot{\gamma}(t) = i\omega \cdot \gamma_0 \cdot \exp(i\omega t)$, ergibt sich

$$\begin{aligned} \eta \cdot i\omega\gamma_0 \cdot \exp(i\omega t) &= \frac{\eta}{G} \cdot i\omega\tau_0 \cdot \exp(i\omega t) + \tau_0 \cdot \exp(i\omega t) \\ \eta \cdot i\omega\gamma_0 &= i\omega \frac{\tau_0\eta}{G} + \tau_0 = \tau_0 \left(1 + i\omega \frac{\eta}{G}\right) \\ i\omega\eta &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \left(1 + i\omega \frac{\eta}{G}\right). \end{aligned} \quad (2.65)$$

Mit $G^* = \tau_0/\gamma_0$ (s. Gl. 2.30) folgt

$$G^* = \frac{i\omega\eta}{1 + i\omega\frac{\eta}{G}} = \frac{i\omega\eta G}{G + i\omega\eta} = \frac{\omega\eta G (\omega\eta + iG)}{G^2 + (\omega\eta)^2}. \quad (2.66)$$

Die Beschreibung der AC-Suszeptibilität erfolgt mit dem Debye-Modell (s. Gl. 2.42). Ausgehend von kugelförmigen Partikeln mit dem hydrodynamischen Radius r_{Hyd} und einer alleinigen Relaxation nach Brown ergibt sich

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + i\omega A \eta^*} \quad (2.67)$$

$$\text{mit } A = \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T}.$$

Die komplexe Viskosität η^* berechnet sich mit dem komplexen Schermodul G^* zu $\eta^* = \frac{G^*}{i\omega}$. Eingesetzt in Gl. 2.67 und mit Gl. 2.66 folgt

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + \omega\eta A G \frac{iG + \omega\eta}{G^2 + (\omega\eta)^2}}. \quad (2.68)$$

Für ein unendlich großes G wird Gl. 2.68 zu der Standard-Debye-Gleichung (s. Gl. 2.42).

Abbildung 2.10 zeigt die simulierten Spektren nach Gl. 2.68 mit konstantem Schermodul $G = 100 \text{ Pa}$ und variierender Viskosität: $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bis $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (Abb. 2.10(a)) sowie mit konstanter Viskosität $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und variierendem Schermodul $G = 0 \text{ Pa}$ bis 10^8 Pa (Abb. 2.10(b)) für eine Temperatur von $T = 296 \text{ K}$ und einen hydrodynamischen Durchmesser der Partikel von $d_{\text{Hyd}} = 46 \text{ nm}$. Eine höhere Viskosität führt zu einer Verschiebung hin zu kleineren Frequenzen, während in der Amplitude weder im Real- noch im Imaginärteil eine Veränderung zu beobachten ist. Ein höheres Schermodul führt zu einer Verschiebung hin zu größeren Frequenzen. Mit kleiner werdendem Schermodul fällt der Realteil nicht bis auf null ab, und die Amplitude des Imaginärteils sinkt.

Analog lässt sich das Debye-Modell auch mit dem Voigt-Kelvin-Modell (s. Gl. 2.35) verbinden. Wählt man hier denselben Ansatz wie für das Maxwell-Modell, ergibt sich

$$\begin{aligned} \tau_0 \cdot \exp(i\omega t) &= G\gamma_0 \cdot \exp(i\omega t) + i\omega\eta\gamma_0 \cdot \exp(i\omega t) \\ \tau_0 &= G\gamma_0 + i\omega\eta\gamma_0 = \gamma_0 (G + i\omega\eta). \end{aligned} \quad (2.69)$$

Mit Gleichung 2.30 folgt für das komplexe Schermodul

$$G^* = G + i\omega\eta. \quad (2.70)$$

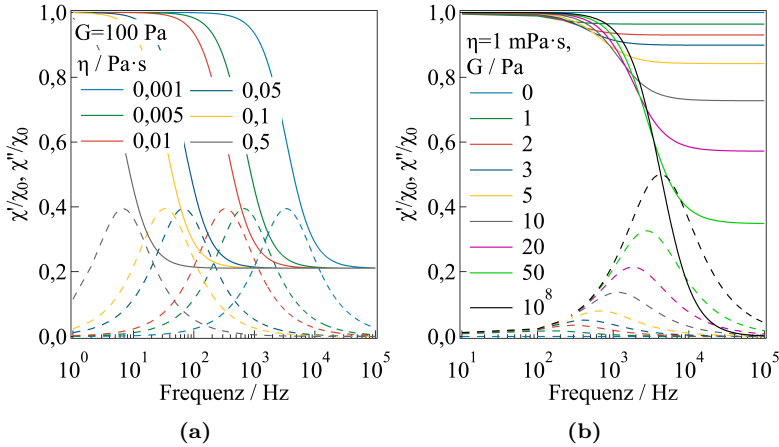


Abbildung 2.10: Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Debye-Maxwell-Modell (a) $G = 100$ Pa, η variierend zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variierend zwischen 0 Pa und 10^8 Pa

Für die Suszeptibilität ergibt sich damit

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + A(G + i\eta)} = \chi_0 \frac{1}{1 + AG + i\omega\eta A}. \quad (2.71)$$

Wenn das Schermodul null ist, ergibt sich wiederum die Suszeptibilitätsberechnung nach Debye (Gl. 2.42). Diese Gleichung folgt ebenfalls aus dieser Beschreibung für die frequenzabhängige Viskosität η :

$$\eta(\omega) = \eta_0 + \frac{G}{i\omega} \quad (2.72)$$

Roeben et al. [6] machten ihre Berechnungen modellunabhängig und ersetzten Viskosität und Schermodul jeweils durch einen komplexen Ausdruck ($\eta^* = \eta' + i\eta''$ und $G^* = G' + iG''$).

Auch mit dem Voigt-Kelvin-Modell führt eine höhere Viskosität zu einer Verschiebung der Spektren zu kleineren Frequenzen. Abbildung 2.11(a) zeigt die Berechnung für ein Schermodul $G = 1 \text{ Pa}$ und einer variierenden Viskosität η zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Die eingesetzten Werte entsprechen denen der Maxwell-Simulation (Temperatur $T = 296 \text{ K}$, hydrodynamischer Durchmesser der Partikel $d_{\text{Hyd}} = 46 \text{ nm}$). Eine Erhöhung des Schermoduls führt bei der Parallelschaltung von Dämpfer und Feder zu einer Verschiebung hin zu größeren Frequenzen und einer Verringerung

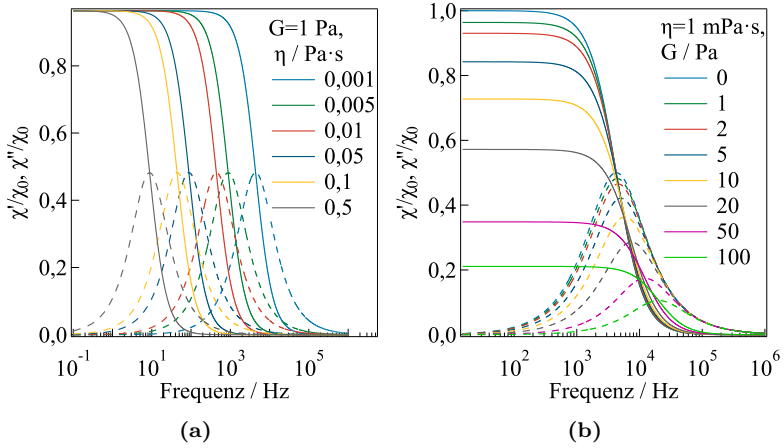


Abbildung 2.11: Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell (a) $G = 1 \text{ Pa}$, η variierend zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variierend zwischen 0 Pa und 100 Pa

der Amplitude. In Abbildung 2.11(b) sind die simulierten Spektren für die Viskosität $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und ein variierendes Schermodul G zwischen 0 Pa und 100 Pa gezeigt.

DiMarzio und Bishop stellten auf Grundlage des Debye-Modells ein Modell auf, das die makroskopische Dielektrizität mit der Suszeptibilität verknüpft, um darüber auf mikroskopische Eigenschaften zu schließen [81]. Angepasst auf die magnetische Situation ergibt sich für die Suszeptibilität

$$\frac{\chi(\omega) - \chi_\infty}{\chi_0 - \chi_\infty} = \left(1 - \frac{i\omega\eta_0 \left(\frac{K_0(\chi_0 + 2)}{(\chi_0 + 2)(K_0 - 1) + (\chi_\infty + 2)} \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} \right)}{1 + \left(\frac{K_0(\chi_0 + 2)}{(\chi_0 + 2)(K_0 - 1) + (\chi_\infty + 2)} \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} G \right)} \right)^{-1} \quad (2.73)$$

mit

$$K_0 = \left(1 + \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} \right). \quad (2.74)$$

Davon ausgehend, dass für eine verdünnte Dispersion magnetischer Nanopartikel $\chi_\infty, \chi_0 \ll 2$ gilt, lässt sich Gl. 2.73 deutlich vereinfachen:

$$\begin{aligned} \frac{\chi(\omega) - \chi_\infty}{\chi_0 - \chi_\infty} &= \left(\frac{1 + \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} G - i\omega\eta_0 \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T}}{1 + \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} G} \right)^{-1} \\ &= \frac{1 + \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} G}{1 + \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T} G - i\omega\eta_0 \frac{4\pi r_{\text{Hyd}}^3}{k_B T}} = \frac{1 + AG}{(1 + AG) - i\omega A\eta_0} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Unter der Annahme, dass $\chi_\infty = 0$ ist, ergibt sich eine ähnliche Formel wie für das Debye-Voigt-Kelvin-Modell (s. Gl. 2.71) mit dem Unterschied, dass χ_0 durch $\chi_0(1 + AG)$ ersetzt wird.

Ausgehend von der Bewegungsgleichung stellten Raikher et al. einen Satz rein numerisch zu lösender Gleichungen für das Voigt-Kelvin-Modell auf [82]. Die Bewegungsgleichung lautet

$$I\ddot{\vartheta} + \zeta\dot{\vartheta} + K\vartheta = M(t) + y(t) \quad (2.76)$$

mit dem Winkel ϑ zwischen dem magnetischen Moment und dem angelegten Feld, dem Trägheitsmoment I , dem Rotationsreibungskoeffizienten ζ , dem linear elastischen Rückstellparameter K , dem magnetischen Drehmoment $M(t)$ und dem stochastischen Antriebsdrehmoment $y(t)$. Ausgehend von kugelförmigen Partikeln mit dem hydrodynamischen Radius r_{Hyd} gilt für den Rotationsreibungskoeffizienten: $\zeta = 8\pi\eta r_{\text{Hyd}}^3$. Das Schermodul beeinflusst den linear elastischen Rückstellparameter $K = 8\pi G r_{\text{Hyd}}^3$.

Unter Vernachlässigung des magnetischen Drehmoments berechneten Raikher et al. die Suszeptibilität mit

$$\chi_\alpha = \chi_{0,\alpha} \left(1 + i\omega \int_0^\infty d\tau \cdot e^{i\omega\tau} G_\alpha(\tau) \right) \quad (2.77)$$

mit

$$\chi_{0,\parallel} = \frac{nm^2}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{k_B T}{K}\right) \left[\cosh\left(\frac{k_B T}{K}\right) - 1 \right] \quad (2.78)$$

und

$$\chi_{0,\perp} = \frac{nm^2}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{k_B T}{K}\right) \sinh\left(\frac{k_B T}{K}\right) \quad (2.79)$$

sowie

$$G_{\parallel}(t) = \frac{\left(\cosh\left(\frac{k_B T}{K} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right)\right) - 1\right) \cdot \exp(i\omega t)}{\cosh\frac{k_B T}{K} - 1} \quad (2.80)$$

und

$$G_{\perp}(t) = \frac{\left(\sinh\left(\frac{k_B T}{K} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right)\right)\right) \cdot \exp(i\omega t)}{\sinh\frac{k_B T}{K}}. \quad (2.81)$$

Die Zeitkonstante τ_K ist der Quotient aus ζ und K . Mit \parallel und \perp werden die jeweiligen Anteile der in kleinen Feldern zufällig verteilten Anisotropie-Achsen der MNP berücksichtigt. Die Gesamtsuszeptibilität berechnet sich wie in Gleichung 2.46.

Raikher et al. berechnen ebenfalls explizit die Grenzfälle $k_B T \gg K$ und $k_B T \ll K$ in [82]. Für $K \rightarrow 0$ ergibt sich die Brownsche Relaxationszeit

τ_B zu $\tau_B = \frac{\zeta}{k_B T}$ (in der Veröffentlichung τ_D genannt). Damit weicht die Brownsche Relaxationszeit hier um den Faktor 1/2 von dem Standard-Debye-Modell ab. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Berechnungen von Gleichung 2.77 $k_B T$ durch $2k_B T$ ersetzt, womit es mit dem Standardmodell übereinstimmt. Die Korrektur erfolgte auch in einer späteren Veröffentlichung der Autoren [83].

Die simulierten ACS-Spektren nach dem Raikher-Modell zeigt Abbildung 2.12 mit denselben Parametern wie in Abbildung 2.11. Real- und Imaginärteile skalieren qualitativ mit G und η wie die nach dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell berechneten.

Tschöpe et al. [11] passten die Bewegungsgleichung (s. Gl. 2.76) auf ihre Messbedingungen an. Im Gegensatz zu Raikher et al. [82] ignorierten sie den stochastischen Term, da bei der Verwendung von Nickel-Nanostäben (s. Unterkapitel 3.4) die magnetische Energie deutlich größer als die thermische Energie ist. Da das angelegte Magnetfeld von einem großen statischen Feld überlagert wird, können sie das magnetische Drehmoment als pendelnd betrachten und die Differenzialgleichung analytisch lösen. Ausgehend von der Debye-Gleichung für die AC-Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{\gamma}{1 + i\omega\gamma\tau_v} \quad (2.82)$$

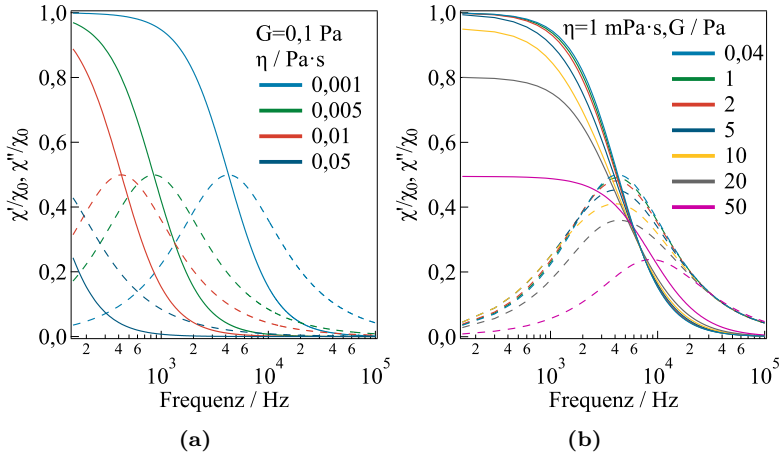


Abbildung 2.12: Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Raikher-Modell (a) $G = 0,1 \text{ Pa}$, η variiert zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variiert zwischen $0,04 \text{ Pa}$ und 50 Pa

mit $\tau_v = \frac{\zeta \eta_0}{\mu_0 m H} = \frac{2\tau_B}{\xi}$ und $\gamma = \left(1 + \frac{\kappa}{\mu_0 m H}\right)^{-1}$ ergibt sich

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{2AG}{\xi}\right) + i\omega \frac{2A\eta_0}{\xi}} = \chi_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{8\pi G r_{\text{Hyd}}}{\xi k_B T}\right) + i\omega \frac{2\tau_B}{\xi}}. \quad (2.83)$$

Die Gleichung weicht von der Formel für das Debye-Kelvin-Voigt-Modell (s. Gl. 2.71) insofern ab, dass das Schermodul G und die Viskosität η_0 hier durch $\xi/2$ dividiert werden, was dem hohen Anregungsfeld und damit dem Erreichen des nicht-linearen Regimes der Langevin-Kurve geschuldet ist.

Abbildung 2.13(a) zeigt die ACS-Spektren für $T = 296 \text{ K}$, $d_{\text{Hyd}} = 46 \text{ nm}$, $G = 0 \text{ Pa}$ und $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ simuliert nach dem Debye-Modell (Gl. 2.42), dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell (Gl. 2.71), dem DiMarzio Bishop-Modell (Gl. 2.75) und dem Modell nach Tschöpe (Gl. 2.83). Für das Modell nach Tschöpe wurde $M_S = 4 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ und $B = 4 \text{ mT}$ angenommen, was $\xi = 2$ entspricht. Das Raikher-Modell kann nur für $G > 0 \text{ Pa}$ berechnet werden. Die verschiedenen Spektren sind für die verwendeten Werte identisch. Die Spektren in Abbildung 2.13(b) sind für die identischen Parameter berechnet, nur ist G hier nicht 0 Pa , sondern 50 Pa . Das DiMarzio Bishop-Modell zeigt keine Veränderung in der Amplitude. Wenn das Spektrum,

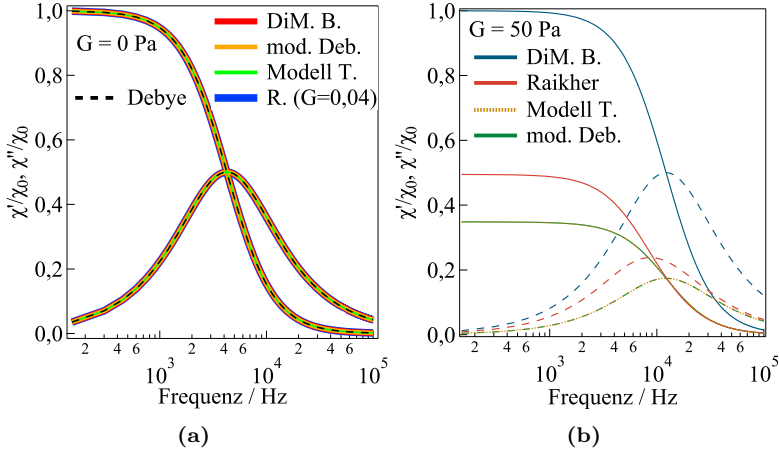


Abbildung 2.13: Vergleich der simulierten ACS-Spektren basierend auf DiMarzio Bishop (DiM. B.), dem Debye-Modell (Debye, für $G = 0$ Pa), dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell (mod. Deb.), dem Modell nach Tschöpe (Modell T.) und dem Raikher-Modell (R. bzw. Raikher) für (a) $G = 0$ Pa (bzw. $G = 0,04$ Pa für das Raikher-Modell) und für (b) $G = 50$ Pa

das nach diesem Modell berechnet wurde, mittels $\chi_0 (1 + AG)$ normiert werden würde, wäre es mit dem Spektrum des Debye-Voigt-Kelvin-Modells identisch. Dieses stimmt wiederum mit dem Modell nach Tschöpe überein, zeigt aber eine größere Verschiebung zu kleineren Frequenzen und eine stärkere Verkleinerung der Amplitude als das Spektrum nach dem Raikher-Modell.

Manches viskoelastische Verhalten lässt sich weder mit dem Maxwell-, noch mit dem Voigt-Kelvin-Modell darstellen. Ein weiteres Modell ist das Jeffrey-Modell, das sich aus der Parallelschaltung eines Maxwell-Elements und eines zusätzlichen Dämpfers zusammensetzt.

Die Brownsche Bewegung in so einem Medium wurde von Raikher et al. theoretisch untersucht [84, 85]. Rusakov et al. haben das Voigt-Kelvin-Modell als Grenzfall des Jeffrey-Modells betrachtet und entsprechende Gleichungen für die Suszeptibilität abgeleitet [83, 86]. Sie haben das Jeffrey-Modell für die Brownsche Relaxation in einem viskoelastischen Medium für den generellen 2D-Fall modelliert [83], während Raikher et al. [82] sich auf die planare 1D-Rotation der MNP beschränkt haben. Bei der 2D-Modellierung tritt ein zweites Maximum im Imaginärteil des ACS-Spektrums auf, das in Messungen bisher nicht beobachtet werden konnte (s. Unterkapitel 4.4).

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Messsysteme vorgestellt, die im Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik für Messungen an magnetischen Nanopartikeln zur Verfügung stehen und im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Zudem bestand durch Kooperationen die Möglichkeit, Systeme aus anderen Universitäten und Instituten zu verwenden, die hier ebenfalls kurz vorgestellt werden sollen. Des Weiteren wird am Ende dieses Kapitels auf die verwendeten Nanopartikel und Matrixmaterialien eingegangen.

3.1 AC-Suszeptometrie

Für die Messung der AC-Suszeptibilität stehen im Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik drei Systeme zur Verfügung, die im Rahmen von studentischen Arbeiten entstanden sind. Das Prinzip der Messung sowie die physikalischen Modelle wurden in Abschnitt 2.3.1 aufgezeigt.

Ein System ist ursprünglich für Messungen in rotierenden Feldern entwickelt worden und unterscheidet sich deshalb von den anderen beiden Systemen, die nach dem gleichen Prinzip aufgebaut worden sind, aber verschiedene Frequenzbereiche abdecken. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau dieser beiden Systeme. Das sogenannte Niederfrequenz-ACS-System (NF-ACS) misst in einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz und das hochfrequente System (HF-ACS) von 200 Hz bis 1 MHz. Zur Erzeugung des magnetischen Anregungsfeldes werden zwei identische Spulen verwendet, die in Serie geschaltet sind. Abbildung 3.2(a) zeigt die Spulen für das NF-ACS und Abbildung 3.2(b) die des Aufbaus für hochfrequente Felder. Die Spulen des NF-ACS erzeugen standardmäßig eine Flussdichte mit einer Amplitude von $567 \mu\text{T}$, die des HF-ACS $90 \mu\text{T}$. Im Inneren der Spulen befindet sich jeweils eine Detektionsspule zur Messung der Induktionsspannung. Sowohl Anregungs- als auch Detektionsspulen wurden jeweils in Bezug auf identische Windungszahl, Länge und Querschnitt optimiert. Die Detektionsspulen sind antiseriell miteinander verschaltet. Sie bilden ein Gradiometer, das direkt die Differenz der induzierten Spannungen misst. Da nur in einer der beiden Spulen

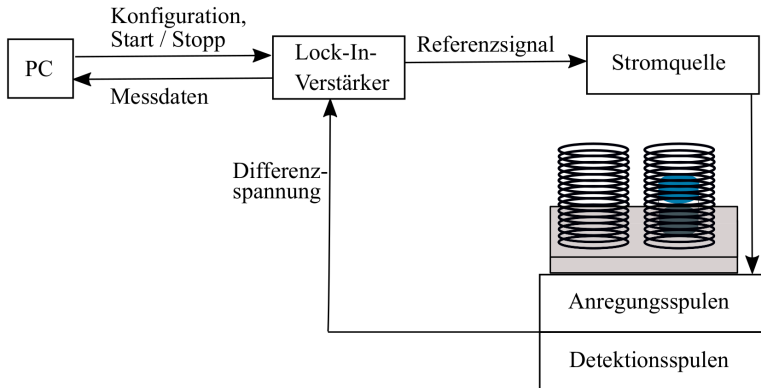


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung vom ACS-Aufbau (nach [87])

die zu messende Probe enthalten ist (diese Spule ist gelb markiert, wie in den Abbildungen 3.2(a) und 3.2(b) zu sehen), enthält die Differenz das Probensignal, während Störsignale und ähnliches von beiden Spulen detektiert werden und sich deshalb aufheben [87, 88].

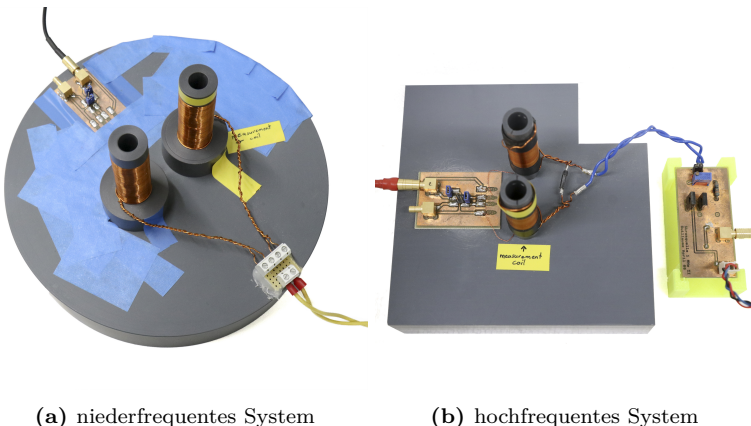


Abbildung 3.2: Fotografien der Spulensysteme der ACS-Systeme

Der benötigte Strom für die Erzeugung des Magnetfeldes wird durch Stromquellen bereitgestellt, die das Referenzspannungssignal von einem Lock-In-Verstärker erhalten. Die Lock-In-Verstärker sind von der Firma Anatec Instruments AG. Für den niederfrequenten Aufbau wird das Modell eLockIn 204/2 und für das hochfrequente ACS-System das Modell 205/2 verwendet. Die Lock-In-Verstärker werden von der Software

IgorPro von Wavemetrics des Messrechners gesteuert, die auch die Datenaufnahme und die Auswertung ermöglicht. Tabelle 3.1 zeigt jeweils die Messparameter.

Tabelle 3.1: Übersicht der Messparameter für das niederfrequente und das hochfrequente ACS-System

	NF-ACS	HF-ACS
Frequenzbereich	10 Hz bis 10 kHz	200 Hz bis 1 MHz
B_{Ampl}	567 μT	90 μT
U_{AC}	5 V	0,6 V
Punkte	50	100
Mittelungen	10	20

Die in den Detektionsspulen ermittelte Differenzspannung wird an den Lock-In-Verstärker übertragen und von dort als Real- und Imaginärteil an die Software übergeben, die die entsprechenden Suszeptibilitätswerte berechnet und darstellt. Zur Verbesserung der Signalqualität und zur Eliminierung von Störsignalen wird vor der Messung eine Leermessung durchgeführt, die von der Probenmessung abgezogen wird [87, 88].

Wenn es nicht anders angegeben wird, zeigen die dargestellten Spektren in Kapitel 4 die Volumenssuszeptibilität über der Frequenz. Durch Messungen an einer Dysprosium-Oxid-Probe (Dy_2O_3) wurden die Systeme kalibriert [88]. Dysprosium-Oxid ist paramagnetisch und seine Volumenssuszeptibilität ist bekannt. Im in dieser Arbeit verwendeten Frequenzbereich ist der Realteil der Suszeptibilität konstant, wodurch die Kalibrierung erleichtert wird.

Das System zur Messung in rotierenden Magnetfeldern (RMF) wurde von Dr. Jan Dieckhoff aufgebaut [89, 90] und ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Es besteht aus zwei Helmholtz-Spulenpaaren, die in einem Winkel von 90° zueinander angeordnet sind. Im Inneren dieses Aufbaus sind als Sensoren zwei Fluxgate-Magnetometer gradiometrisch ausgerichtet. Die zu messende Probe befindet sich zwischen den Sensoren in einem temperierbaren Halter, der sich mittels eines Motors in der Höhe verfahren lässt. Der Probenhalter besteht aus der Keramik Shapal der Firma Goodwill. Die Keramik ist durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit und mechanische Festigkeit charakterisiert. Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80°C sind möglich.

Zwei Helmholtz-Spulenpaare sind notwendig, um ein rotierendes Magnetfeld erzeugen zu können. Die Spulenpaare werden unabhängig voneinander gespeist. Somit ist neben der Erzeugung eines magnetischen Wechselfeldes auch ein statisches Feld möglich. Für das rotierende Magnetfeld werden beide Spulenpaare mit einem sinusförmigen Strom versorgt, wobei der eine um 90° phasenverschoben ist. Da es unmöglich ist, zwei identisch große Helmholtz-Spulenpaare ineinander zu verschachteln, gibt es ein kleineres und ein größeres Spulenpaar. Die Spulen sind so dimensioniert, dass in der Mitte, am Ort der Probe, das Magnetfeld homogen ist. Das kleinere Spulenpaar liegt innen und wird auch für das Erzeugen eines AC-Feldes



Abbildung 3.3: Fotografie des RMF mit den Kapazitätsbänken, dem Spulenaufbau und der Softwaredarstellung (von links nach rechts)

für AC-Suszeptibilitätsmessungen verwendet. Zur Unterscheidung von den anderen ACS-Aufbauten wird für diesen Aufbau auch die Abkürzung ACF in dieser Arbeit verwendet. Das äußere, größere Spulenpaar ist bei den ACS-Messungen entweder nicht in Betrieb oder sorgt für ein statisches Feld, senkrecht zu dem AC-Feld.

Der Strom für die Helmholtz-Spulen wird mittels Leistungsoperationsverstärkern zur Verfügung gestellt, die über einen PC angesteuert werden. Über diesen und entsprechende Hardware lassen sich auch die Heiztemperatur und der Motor des Probenhalters steuern sowie die Messdaten aufnehmen und speichern. Die Software wurde mit Hilfe des Programmersystems LabVIEW von National Instruments entwickelt.

Die Fluxgate-Magnetometer sind einander gegenüberliegend angeordnet. Bei den Sensoren handelt es sich um drei Einzel-Sensoren MAG-03IEL der Firma Bartington Instruments Limited mit einer gemeinsamen Steuereinheit. Sie befinden sich jeweils in einem 30 mm langen Keramikzylinder.

Die Fluxgate-Magnetometer müssen so angeordnet sein, dass ihre empfindlichen Achsen senkrecht zur Magnetfeldebene der Helmholtz-Spulenpaare liegen. Das bewirkt, dass sie nicht empfindlich auf das angelegte Magnetfeld sind, sondern nur auf das Streusignal der Probe. Die Messung des angelegten Magnetfeldes würde den Messbereich der Fluxgate-Magnetometer überschreiten. Abbildung 3.4 zeigt schematisch das Fluxgate mit dessen Kern im Inneren sowie drei mögliche Messorte (MNP 1 bis MNP 3) dargestellt als einzelne Nanopartikel mit zugehörigen Streufeldern.

Das Signal von MNP 1 kann von dem Fluxgate nicht detektiert werden, da sich die magnetischen Streufelder des MNP 1 im Kern des Fluxgates gegenseitig aufheben. Die Signale von MNP 2 und MNP 3 können jeweils nur teilweise in den Sensor einkoppeln, heben sich also nicht auf und sind damit detektierbar. Dementsprechend können jeweils an den Enden des Fluxgate-Kerns die Streufelder detektiert werden. Durch die Motorsteuerung im Probenhalter werden bei den Messungen beide Enden nacheinander angefahren. Zudem können durch die Verwendung von zwei

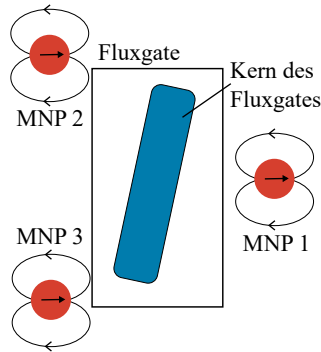


Abbildung 3.4: Skizze des Fluxgates und mögliche Positionen der Nanopartikel

Sensoren in gradiometrischer Anordnung zwei Signaldifferenzen gebildet werden, sodass sich das Ausgangssignal der Sensoren verstärkt und die Störfelder aufheben. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird verbessert und die Signalamplitude erhöht, sodass auf eine Leermessung verzichtet werden kann. Das RMF hat zudem eine Halterung, die es ermöglicht, jeden Sensor individuell zu justieren, da die Kerne in dem Keramikzylinder zusätzlich verkippt sein können (s. Abb. 3.4). Die Fluxgate-Magnetometer haben eine Bandbreite von 5 kHz. Bei höheren Frequenzen zeigt ihr Frequenzgang Tiefpass-Verhalten. Um auch in höheren Frequenzbereichen messen zu können, wurde der Frequenzgang der Fluxgate-Magnetometer aufgenommen und die Nicht-Linearität wird softwareseitig korrigiert, sodass Frequenzen bis 9 kHz gemessen werden können.

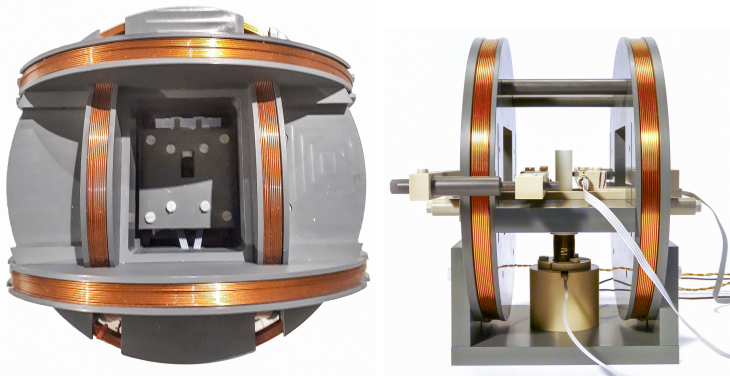
Es kann in einem Frequenzbereich von 2 Hz bis 9 kHz und mit einem Anregungsfeld von bis zu 9 mT gemessen werden. Bei den höheren Flussdichten wird ein Reihenschwingkreis verwendet, wodurch die Spulenimpedanz unterdrückt werden kann. Mit der Verwendung des Reihenschwingkreises sind nur noch diskrete Frequenzen verwendbar, da die Kapazitäten auf die jeweiligen Frequenzen abgestimmt sein müssen. In diesem Aufbau sind folgende Frequenzen wählbar: 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 und 5 kHz [89, 90].

Gängige Messparameter für die AC-Suszeptibilitätsmessungen sind die Amplitude der Flussdichte $B_{\text{Ampl}} = 0,2 \text{ mT}$, die Frequenzen $f = 2, 5, 13, 30, 60, 90, 130, 210, 290, 410, 510, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000$ und 9000 Hz . Zur Auswertung wird stets über 5 Messungen gemittelt. Zwischen den einzelnen Messungen sind jeweils 60 s Pause. Gemessen wird bei einer Temperatur von 23°C bzw. 296 K .

Im Vergleich zu dem NF-ACS und HF-ACS kann mit dem ACF die Amplitude des angelegten magnetischen Wechselfeldes bis zu 9 mT variiert, zusätzliche DC-Felder bis zu 9 mT angelegt und die Probentemperatur zwischen Raumtemperatur und 80°C eingestellt werden. Aufgrund dieser Möglichkeiten wurde ein Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente mit diesem System durchgeführt.

3.2 Magnetrelaxometrie

Das MRX-Forschungssystem wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Sascha Mäuselein entwickelt [91] und in der Doktorarbeit von Dr. Erik Heim optimiert und angewendet [80]. Die Grundlagen zur Relaxationsmessung sind in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Ähnlich wie das RMF (s. Unterkapitel 3.1) besteht es aus mehreren Helmholtz-Spulenpaaren. Für das MRX-System steht ein dreiachsiges System zur Verfügung (s. Abb. 3.5(a)). Ursprünglich waren als Sensoren hochempfindliche SQUID-Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) geplant, wofür das magnetische Anregungsfeld perfekt in der Ebene des SQUID-Sensors liegen muss. Damit wird verhindert, dass störende magnetische Flüsse in den Sensor einkoppeln und der Dynamikbereich der SQUID-Elektronik überschritten wird. Mit dem dreiachsigen System kann die Anforderung erfüllt werden. Statt der SQUID-Sensoren werden nun wie beim RMF zwei Fluxgate-Magnetometer der Firma Bartington verwendet. Bei diesen Sensoren ist es ausreichend, ein Helmholtz-Spulenpaar zu verwenden. Die richtige Position der Fluxgate-Sensoren kann mechanisch so ausbalanciert werden, dass Signale, die tausendmal kleiner sind als die des Anregungsfeldes, detektiert werden können. Verwendet wird das innere Spulenpaar, um die Relaxationszeit der magnetischen Nanopartikel zu messen.



(a) Sicht von oben auf das MRX-Forschungssystem (b) System mit temperierbarem Probenhalter

Abbildung 3.5: Fotografien der Spulensysteme der MRX-Systeme

Wie beim RMF sind auch hier die empfindlichen Achsen der Fluxgate-Magnetometer senkrecht zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet. Somit wird dieses Feld nicht detektiert. Die beiden Sensoren sind parallel angeordnet. Damit koppelt ein Großteil von externen magnetischen Störgrößen gleichsinnig ein und lässt sich durch Differenzbildung der Signale der beiden Sensoren entfernen. Das Signal der Probe, die zwischen den

beiden Fluxgate-Magnetometern angeordnet ist, koppelt gegenseitig ein und wird somit um den Faktor zwei verstärkt [92]. Da die Sensoren nicht perfekt parallel ausgerichtet werden können, lässt sich ein kleiner Anteil der Störfelder nicht eliminieren. Daher erfolgt vor jeder Probenmessung eine Leermessung. Zeitlich konstante Störfelder können dann durch eine Subtraktion der Leermessung von der Probenmessung entfernt werden. Der Messaufbau befindet sich in einer magnetischen Abschirmkammer, sodass Störeinflüsse von außen minimiert werden.

Da für das Messen der Relaxationszeiten ein sprunghaftes Abschalten des Magnetfeldes notwendig ist, wird der Strom, mit dem das Helmholtz-Spulenpaar gespeist wird, mittels einer speziell entwickelten Spulenelektronik gesteuert. Die Schaltung sieht u.a. eine Zener-Diode vor, die nach dem Abschalten die Induktionsspannung limitiert, sowie einen Widerstand, der die Energie aufnimmt. Die Datenaufnahme erfolgt kontinuierlich. Eine Datenauswertung erfolgt frühestens $400\text{ }\mu\text{s}$ nach Abschalten der Induktionsspannung und diese Zeit ist durch die Bandbreite von 3 kHz der Fluxgate-Sensoren begrenzt. Die Steuerung, Datenaufnahme und Auswertung wird durch eine Software gesteuert, die in LabWindows der Firma National Instruments programmiert wurde.

Die üblichen Parameter sind eine Aufmagnetisierungszeit von 2 s mit einer Flussdichte von 2 mT sowie eine anschließende Datenaufnahme mit $1,5\text{ s}$. Letztere ist abhängig von der Relaxationszeit der zu messenden Partikel und lässt sich bis in den Minutenbereich ausweiten. Für jede Probe werden 20 Einzelmessungen aufgenommen, die sowohl als Mittelungen als auch als Einzelmessungen für die weitere Analyse zur Verfügung stehen. Die Auswertungssoftware ermöglicht nicht nur das Subtrahieren der Leermessung, sondern auch die Anwendung eines 3 kHz Tiefpassfilters, um z. B. das Anregungssignal der Fluxgates aus den Messdaten zu eliminieren. Desweiteren können die Messkurven gefittet werden (s. Gl. 2.61 und 2.63), wodurch Rückschlüsse auf z. B. Durchmesser der Partikel möglich sind (s. Gl. 2.63)[80].

Auf Grundlage dieses sogenannten Forschungssystems wurde ein zweites Spulensystem aufgebaut, das dieselbe Steuerung und Software verwendet. Das Spulensystem besteht nur aus einem Helmholtz-Spulenpaar, das dieselben Maße hat wie das innere Spulenpaar des Forschungssystems. Der Probenhalter lässt sich temperieren und hat dementsprechend einen abweichenden Aufbau, der eine Temperierung ermöglicht (s. Abb. 3.5(b)). Das Material ist auch hier Shapal. Der mögliche Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis ca. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Messparameter sind identisch zu denen des Forschungssystems [93].

3.3 Referenzmethoden

Um die mit den magnetischen Messsystemen bestimmten Viskositätswerte validieren zu können, wurden ein kommerziell erhältliches Rheometer und ein Viskosimeter verwendet.

Im Institut für Technische Chemie der TU Braunschweig konnte das Rheometer Haake RheoStress RS100 genutzt werden. Dabei handelt es sich

um ein Platte-Platte-System (s. Abschnitt 2.2.4). Das System kann temperiert werden. Über die dazugehörige Software können sowohl die Messungen gesteuert als auch die erhaltenen Daten ausgewertet werden. Für die Messungen wurde der Rotationsmodus mit folgendem Ablaufprotokoll verwendet: Das Medium wird zunächst 120 s bei einer Scherrate von 5 1/s gleichmäßig verteilt, anschließend wird 100 s eine Rampe von den Scherraten 1 1/s bis 100 1/s gefahren. Bei der erreichten Scherrate wird 60 s verblieben, danach wird 20 s eine Rampe von 100 1/s bis 20 1/s gefahren. Bei der Scherrate von 20 1/s wird 60 s gemessen.

Das Viskosimeter SVM 3001 der Firma Anton Paar wird von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Annette Schmidt an der Universität zu Köln verwendet. Hier handelt es sich um einen Couette-Aufbau. Das zu messende Medium wird in ein Rohr gefüllt, das mit einer konstanten Geschwindigkeit rotiert. In dem Probenvolumen befindet sich ein Messrotor, dessen Geschwindigkeit ein Maß für die Viskosität ist (s. Abschnitt 2.2.4).

3.4 Verwendete magnetische Nanopartikel

Die in der Arbeit verwendeten magnetischen Nanopartikel unterscheiden sich unter anderem in Größe und Form, sie liegen als Einzelkern- oder Mehrkernpartikel vor und werden kommerziell oder von Kooperationspartnern in Arbeitsgruppen an Universitäten hergestellt. Alle Partikel liegen als Ferrofluide vor.

Kommerziell erhältlich sind die Partikel SHP 25 der Firma Ocean Nanotech (San Diego, USA), die PrecisionMRX Partikel der Firma Imagination Biosystems (San Diego, USA) und die Partikel namens FeraSpin™XL der Firma nanoPet Pharma GmbH (Berlin, Deutschland).

Die SHP25-Partikel sind kugelförmige Einzelkernpartikel aus Eisenoxid und sehr monodispers. Ihre Hülle besteht aus Ölsäure und einem amphiphilem Polymer. Die Hersteller geben einen Kerndurchmesser von $d_{\text{Kern}} = 25,0 \pm 2,5 \text{ nm}$ und eine Hüllendicke von ca. 5 nm an. Standardmäßig sind die Partikel in destilliertem Wasser dispergiert und haben eine Eisenkonzentration von 5 mg/ml. ACS-Messungen an der Charge, die in Unterkapitel 4.2 verwendet wurde, ergeben für den hydrodynamischen Durchmesser $d_{\text{Hyd}} = 35 \text{ nm}$.

Für die amplitudenabhängigen Messungen (s. Unterkapitel 4.1) wurden die Partikel in einer Trägelösung, die aus 70 vol% Glycerin bestand, geliefert [94]. Die TEM-Messungen an diesen Partikeln lieferten einen Kerndurchmesser von $22,0 \pm 1,9 \text{ nm}$ [94]. Der hydrodynamische Durchmesser wurde in ACS-Messungen aus dem Maximum des Imaginärteils zu 77 nm bestimmt.

Die PrecisionMRX-Partikel (PMRXP) sind ebenfalls Einzelkernpartikel mit Kernen aus Eisenoxid. Umhüllt sind sie von drei Hüllen: Ölsäure, ein amphiphiles Polymer und ganz außen Polyethylenglykol (PEG) mit einer Methoxygruppe (OCH_3). Laut Herstellerangabe beträgt der Kerndurchmesser $d_{\text{Kern}} = 24,3 \pm 1,3 \text{ nm}$ und der hydrodynamische Durchmesser

83,8 nm. Die Bestimmung mittels ACS-Messungen ergaben für die in Unterkapitel 4.2 verwendete Charge 75 nm für den hydrodynamischen Durchmesser. Die Eisenkonzentration beträgt in der Regel 5 mg/ml.

Die Partikel FeraSpinTMXL (FSXL) bestehen aus einem Mehrkernsystem. Die Einzelkerne sind aus Eisenoxid und haben jeweils einen Durchmesser von 5 – 7 nm. Aufgrund der Clusterung der Kristallite entstehen Kerndurchmesser von 20 – 25 nm [95]. Zunächst haben die Partikel nach der Synthese eine breite hydrodynamische Größenverteilung und sind als FeraSpinTMR erhältlich. Die Sorten XS bis XXL entstehen aus einer Größenfragmentierung der R-Serie. Umhüllt sind die Kern-Cluster mit Dextran. Der hydrodynamische Durchmesser der XL-Serie wird mit 50 – 60 nm angegeben. Die verwendete Charge in Unterkapitel 4.2 hat nach ACS-Messungen einen hydrodynamischen Durchmesser von 61 nm. Sie sind in einer isotonischen Lösung dispergiert und haben in der Regel eine Eisenkonzentration von 10 mM. Diese Partikel sind für Forschung an Tieren zugelassen und finden dort z. B. Anwendung als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie. In dynamischen magnetischen Messungen können Néel- und Brown-Relaxationen beobachtet werden. Die Brown-Relaxation ist auf die Clusterung der Einzelkerne zurückzuführen [95, 96].

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Annette Schmidt an der Universität zu Köln werden CoFe_2O_4 -Partikel synthetisiert. Die kugelförmigen Partikel entstehen durch thermische Zersetzung von Eisen- und Kobaltsäure in mehreren Wachstumsschritten. Nähere Informationen zu der Synthese sind in der Literatur zu finden [6, 97, 98]. Der mittlere Kerndurchmesser der hier verwendeten Charge (s. Unterkapitel 4.4) wurde aus TEM-Messungen zu $d_{\text{Kern}} = 15,0 \pm 0,2 \text{ nm}$ ermittelt. Mit einer Hülle aus Polyacrylsäure ergibt sich ein hydrodynamischer Durchmesser $d_{\text{Hvd}} = 18,0 \pm 0,4 \text{ nm}$ (aus ACS-Messungen extrahiert). Da die magnetokristalline Anisotropie von CoFe_2O_4 mit ca. 10^5 J/m^3 sehr hoch ist, sind die Partikel bei Raumtemperatur thermisch geblockt.

Die Partikel aus der Arbeitsgruppe Tschöpe von der Universität des Saarlandes in Saarbrücken sind eindomänige ferromagnetische Nickel-Nanostäbe. Sie werden über eine eloxierte Aluminiumoxid-Templatesynthese hergestellt [99, 100]. Die nanoporösen Aluminiumoxid-Templates wachsen in einem wässrigen Elektrolyt (2 M H_2SO_4) bei einer Anodisierungsspannung von 15 V. Um die Porenstruktur für die Elektrodeposition zu optimieren, wird die Spannung am Ende des Prozesses schrittweise reduziert. Die Templates werden anschließend für 12 Minuten bei Raumtemperatur in 0,1 M H_3PO_4 eingetaucht. Das Nickel wird über gepulste Elektrodeposition in die Poren gebracht. Um das Aluminiumoxid danach von den Stäben zu entfernen, wird gelöstes NaOH mit Polyvinylpyrrolidon als sterischer Stabilisator verwendet. Anschließend erfolgt eine Separation durch wiederholte Zentrifugation und Redispersion in zweifach destilliertem Wasser. Für die Oberflächenstabilisierung werden die Stäbe für 24 h in flüssiger Polyacrylsäure inkubiert, danach magnetisch separiert und in

zweifach destilliertem Wasser redispergiert [41].

Durch das Herstellungsverfahren haben die Stäbe eine sehr enge Größenverteilung. Die Parameter für Länge und Durchmesser lassen sich beim Herstellungsprozess einstellen. Die jeweiligen Werte sind in den entsprechenden Unterkapiteln vorgestellt. Auch bei diesen Partikeln ist die Néel-Relaxation ausgeschlossen. Ihre magnetische Formanisotropieenergie ist $KV_{\text{Kern}} \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ J} \gg k_B T$. Zudem ist ihr magnetisches Moment in der Größenordnung einiger 10^{-17} Am^2 , womit sich auch für verhältnismäßig kleine angelegte Magnetfelder ein Langevin-Faktor ξ ergibt, der nicht viel kleiner als 1 ist (für 1 mT ist $\xi \approx 7$).

3.5 Verwendete Matrixmaterialien

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Matrix-Systeme verwendet, die in diesem Unterkapitel kurz vorgestellt werden. Alle Systeme müssen wasserlöslich sein, um die Ferrofluide gleichmäßig suspendieren und die Viskosität leicht variieren zu können.

Glycerin

Glycerin (oder auch Glycerol genannt) ist der übliche Name für 1,2,3-Propantriol. Mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ kann der dreiwertige Alkohol beschrieben werden. In Fettsäureester kommt Glycerin natürlich vor, es ist ein Nebenprodukt bei verschiedenen Prozessen (z. B. bei der Seifen- oder Biodieselherstellung) und kann auch synthetisch hergestellt werden [101, 102].

Bei Glycerin handelt es sich um eine rein viskose, also Newtonsche Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei 291,35 K (18 °C). Die Viskosität bei 293 K (20 °C) beträgt 1480 mPa · s. Sie hängt nichtlinear von Temperatur und Glycerin-Konzentration ab. Eine Berechnungsformel der Viskosität – abhängig von Temperatur und Glycerin-Konzentration – hat Nian-Sheng Cheng aufgestellt [103]. Diese wird im Weiteren verwendet, um Vergleichswerte zu den erhobenen Werten heranziehen zu können.

Polyethylenglykol (PEG)

Polyethylenglykol, im Weiteren mit PEG abgekürzt, ist ein Polyether, das mit der Summenformel $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ beschrieben wird, wobei n die Kettenlänge beschreibt. Der Zahlenwert hinter der Abkürzung PEG bezeichnet die mittlere Molekülmasse in g/mol. Die Eigenschaften dieses Polymers sind abhängig von ihrer Kettenlänge n und der entsprechenden molaren Masse, z. B. kann es bei Raumtemperatur flüssig oder als Flocken vorliegen. PEG wird vielfach in der Pharmazie- und Medikamentenherstellung als Trägersubstanz verwendet [104]. Je nach Kettenlänge und Verdünnung kann es sich bei PEG um ein viskoses oder auch viskoelastisches Medium handeln. In dieser Arbeit wurde PEG mit 35 g/mol und 300 g/mol verwendet.

Gelatine

Gelatine ist ein sogenanntes Biopolymer, das aus denaturiertem Kollagen besteht, das zumeist von Rindern oder Schweinen stammt. Wenn Gelatine nicht zu stark verdünnt wird, ist sie viskoelastisch. Die Gelierungskinetik wird von Normand et al. in vier Phasen beschrieben [105]:

In der 1. Phase ist die Gelatine-Lösung flüssig und wird auch Sol genannt. Das Verlustmodul (G'') ist größer als das Speichermodul (G'). Als Gelpunkt wird der Zeitpunkt bezeichnet, an dem sich die Moduli überschneiden. Das Gel formt sich in der 2. Phase, Verlust- und Speichermodul steigen stark an. Es bilden sich Verschlaufungen und die Bildung einer 3D-Struktur beginnt. Diese Phase hält ca. 1 h an. Die Dauer der 3. Phase hängt von der Molekulargewichtsverteilung, der Temperatur und der Gelatine-Konzentration ab. Das Speichermodul steigt nur noch langsam, das Verlustmodul ändert sich kaum. Die existierenden Querverbindungen werden erweitert, neue bilden sich nur noch wenig aus. Das Speichermodul steigt in der 4. Phase nochmal an, was an strukturellen Änderungen im Gel oder an Messartefaken liegen kann [105].

In dieser Arbeit wird Gelatine aus Schweinehaut verwendet. Die mittlere Masse liegt bei 23 kDa mit einer breiten Polydispersität.

4

Ergebnisse und Diskussionen

Die Messungen unterschiedlicher magnetischer Nanopartikel in verschiedenen Medien werden in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei handelt es sich sowohl um viskose als auch um viskoelastische Flüssigkeiten. Das Probenvolumen beträgt immer 150 μL . Als Messsysteme werden die in Kapitel 3 vorgestellten Aufbauten verwendet, insbesondere das ACF, das ursprünglich für rotierende Felder entwickelt wurde.

Im ersten Unterkapitel wird zunächst der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Brownsche Relaxationszeit untersucht. Diese wird nicht nur von den Partikeleigenschaften wie dem hydrodynamischen Durchmesser oder der Viskosität des umgebenden Mediums, sondern auch von der Amplitude des magnetischen Feldes, dem die magnetischen Nanopartikel ausgesetzt sind, beeinflusst (s. Abschnitt 2.1.2). Beim magnetoviskosen Effekt (s. Unterkapitel 2.2) werden die dynamischen magnetischen Messungen von der Amplitude des Magnetfeldes und der Viskosität beeinflusst. Um die sich ergebenden Messergebnisse richtig einschätzen zu können, ist es wichtig die jeweiligen Effekte, die durch die Amplitude des Magnetfeldes und der Viskosität entstehen, voneinander trennen zu können.

4.1 Untersuchungen zur Magnetfeldabhängigkeit der Brownschen Relaxationszeit

In diesem Unterkapitel wird zunächst der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Brownsche Relaxationszeit untersucht, wenn die MNP in viskosen Medien dispergiert sind. Dabei sind die Parameter wie das magnetische Moment der Partikel und die Amplitude des Anregungsfeldes so gewählt, dass $\xi \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist und somit der lineare Bereich der Langevin-Kurve verlassen wird.

Als zu untersuchende Partikelsysteme werden SHP25-Partikel der Firma Ocean Nanotech sowie Nickel-Nanostäbe, die von Micha Gratz in der Arbeitsgruppe Tschöpe der Universität des Saarlandes hergestellt worden sind, verwendet.

Die hier verwendete Charge der Nickel-Nanostäbe hat eine mittlere Länge $l = 273 \pm 3 \text{ nm}$ und einen mittleren Durchmesser $d = 20,3 \pm 0,2 \text{ nm}$. Die

Werte wurden mit TEM-Messungen ermittelt. Die Nickel-Nanostäbe haben ein hohes magnetisches Moment in der Größenordnung von einigen 10^{-17} Am^2 und relaxieren ausschließlich über den Brown-Mechanismus. Für die ACS-Messungen wurde ein Volumenanteil von $5 \cdot 10^{-5}$ verwendet. Weitere Details zu den Partikeln sind in Unterkapitel 3.4 zu finden. Als Messsystem wurde das ACF (s. Unterkapitel 3.1) in einem Frequenzbereich zwischen 2 und 7980 Hz verwendet.

Abbildung 4.1 zeigt die Imaginärteile der ACS-Spektren der Nickel-Nanostäbe für Magnetfeldamplituden zwischen 0,2 mT und 5 mT. Die Messpunkte sind mit dem Havriliak-Negami-Modell gefittet worden (s. Gl. 2.57), um die Maxima exakter bestimmen zu können. Mit Erhöhung des angelegten Feldes verschiebt sich das Maximum im Imaginärteil zu höheren Frequenzen und die Amplitude sinkt. Dieser Zusammenhang ist gut bekannt und auch durch die Theorie bestätigt [34, 38, 41]. In Abschnitt 2.1.2 werden drei Gleichungen vorgestellt, die die magnetfeldabhängige Brownsche Relaxationszeit beschreiben. Die nach Takashi et al. (Gl. 2.18) und Ludwig et al. (Gl. 2.19) verwenden die Position des Maximums des simulierten Imaginärteils eines ACS-Spektrums. Die Gleichung nach Gratz et al. (Gl. 2.20) bezieht sich auf den arithmetischen Mittelwert eines simulierten Spektrums, das mit dem Debye-Modell gefittet wurde. Diese Gleichungen werden auf die gemessenen ACS-Spektren angewendet.

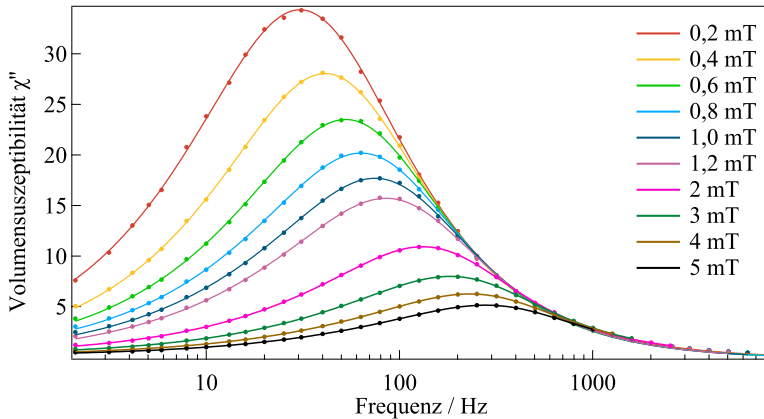


Abbildung 4.1: Imaginärteile der AC-Suszeptibilitäten, gemessen an den Nickel-Nanostäben, aufgetragen über der Frequenz für verschiedene AC-Magnetfeldamplituden. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.

Die charakteristischen Frequenzen, bei denen die Imaginärteile maximal sind, aufgetragen über den dazugehörigen Feldamplituden zeigt Abbildung 4.2(a) bis 1,2 mT und Abbildung 4.2(b) bis 5 mT. Zusätzlich sind in den Abbildungen die Verläufe der Fit-Funktionen auf Grundlage der Gleichungen 2.18 und 2.19 aufgetragen. Des Weiteren wurden die gemessenen

Imaginärteile der AC-Suszeptibilität mit dem Debye-Modell gefittet und die arithmetischen Mittelwerte der charakteristischen Frequenzen ω_c aus den Fits bestimmt. Diese Mittelwerte sind ebenfalls mit dem dazugehörigen Fit mit Gl. 2.20 über den Feldamplituden aufgetragen.

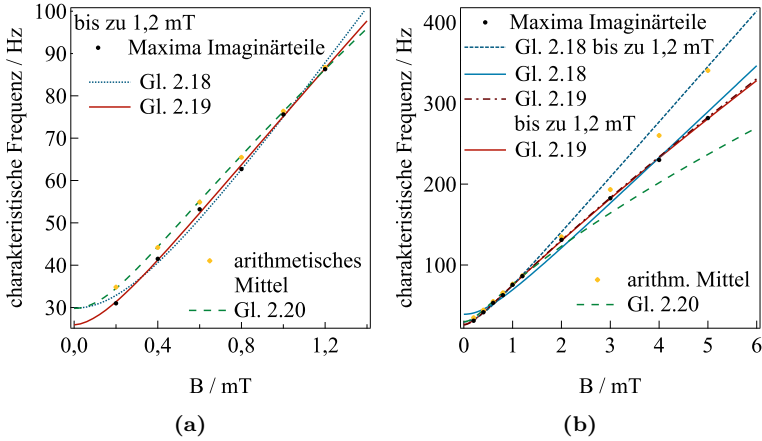


Abbildung 4.2: Extrahierte charakteristische Frequenzen bzw. Maxima der Imaginärteile und arithmetische Mittelwerte sowie die entsprechenden Fitkurven (a) bis zu 1,2 mT und (b) bis zu 5 mT. Zum Vergleich zeigen die gestrichelten Linien die theoretisch berechneten Kurven für die Fits der Datenpunkte bis 1,2 mT (gültiger Bereich der Modellfunktionen).

In dem kleinen Feldbereich bis 1,2 mT lassen sich der Verlauf der Maxima positionen und der der arithmetischen Mittelwerte sehr gut mit den theoretischen Berechnungen für τ_B beschreiben.

Dass die Gleichungen 2.18 und 2.20 nur für den Bereich $\xi < 10$ geeignet sind, zeigt Abbildung 4.2(b). Für Felder bis 5 mT kann der Verlauf mit diesen Gleichungen nicht sinnvoll angepasst werden ($\xi > 20$ für $B = 5$ mT). Die Gleichung 2.19 gilt für $\xi > 100$ [39]. Dies kann hier bestätigt werden, da sich mit dieser Gleichung auch der Verlauf der Maxima bei den höheren Feldamplituden gut anpassen lässt. Die resultierenden Werte für das magnetische Moment m , die Brownsche Relaxationszeit $\tau_{B,0}$ und die Residualquadratsumme RSS der jeweiligen Gleichungen zeigt Tabelle 4.1. Die ermittelten Werte des magnetischen Moments m variieren zwischen $2,3 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $4,3 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$, die für die Brownsche Zeitkonstante zwischen 4,1 ms und 6,1 ms. Die Verwendung von Gl. 2.19 für die charakteristischen Frequenzen und der Vergleich des arithmetischen Mittelwertes mit Gl. 2.20 liefern einen konsistenten Datensatz für das magnetische Moment und die Brownsche Zeitkonstante. Die optischen Transmissionsmessungen im Magnetfeld, die von der Arbeitsgruppe Tschöpe durchgeführt wurden, liefern $m = 4,3 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $\tau_{B,0} = 6,1 \text{ ms}$ und zeigen damit

Tabelle 4.1: Vergleich der magnetischen Momente m , der Brownschen Relaxationszeit $\tau_{B,0}$ und der Residualquadratsumme RSS

	Gl. 2.18	Gl. 2.18 bis 1,2 mT	Gl. 2.19	Gl. 2.19 bis 1,2 mT	Gl. 2.20 bis 1,2 mT
$m \left(10^{-17} \text{ Am}^2 \right)$	2,3	3,6	4,2	4,4	4,3
$\tau_{B,0} \text{ (ms)}$	4,1	5,3	6,0	6,1	6,1
RSS		12,0		2,3	1,3

eine gute Übereinstimmung zu den hier durchgeführten Messungen. Da der Fit mit Gleichung 2.19 am besten den Verlauf der Messpunkte widerspiegelt, werden diese Werte im Weiteren verwendet.

Durch weitere Messungen mit dem ACF wurde der Einfluss eines zusätzlichen statischen Feldes auf die Brownsche Zeitkonstante untersucht. Dafür wurde die AC-Amplitude mit 0,2 mT konstant gehalten und ein statisches Feld senkrecht zum magnetischen Wechselfeld zwischen 0 mT und 9 mT angelegt (s. Abb. 4.3). Die Maxima der Imaginärteile über der Amplitude des statischen Feldes sind in Abbildung 4.4 aufgetragen. Die gestrichelte Linie ergibt sich unter der Verwendung der Gleichung von Martsenyuk (s. Gl. 2.23) und der Werte, die sich aus den wechselfeldabhängigen ACS-Messungen ergeben haben ($m = 4,2 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $\tau_{B,0} = 6,0 \text{ ms}$).

Da bei den Nickel-Nanostäben die Hüllendicke vernachlässigt werden kann, gilt hier bei der Berechnung mit Gleichung 2.23 bzw. $2.24 \ m \sim V_{\text{Kern}}$ sowie $\tau_{B,0} \sim V_{\text{Kern}}$. Eine unabhängige Bestimmung für m und $\tau_{B,0}$ ist also nur im Bereich kleiner ξ möglich. Für $\xi \gg 1$ gilt Gl. 2.24 und dort ist τ_B von der Größe unabhängig. Aus diesem Grund wurden die Parameter beim Fit durch die bereits ermittelten Werte vorgegeben. Die verwendeten Gleichungen sind für kugelförmige Partikel aufgestellt worden. Wie man an diesen Messungen sieht, bilden sie aber auch das magnetfeldabhängige Verhalten von stäbchenförmigen Partikeln gut ab. Mit den gleichen Werten lässt sich die Brownsche Relaxationszeit sowohl in Abhängigkeit eines großen Wechselfeldes als auch in Anwesenheit eines zusätzlichen senkrechten statischen Feldes gut beschreiben und damit ein konsistenter Datensatz erhalten [41].

Bei den SHP25-Partikeln handelt es sich um nahezu kugelförmige Partikel mit einem deutlich kleineren magnetischen Moment als das der Nickel-Nanostäbe. Um die Messfenster der verwendeten Messsysteme optimal ausnutzen zu können, wurden die Partikel in einer 70 vol% Glycerin-Wasser-Lösung suspendiert. Die Messungen erfolgten im Rahmen einer Kooperation mit Joachim Landers aus der Arbeitsgruppe Wende an der Universität Duisburg-Essen [94].

Abbildung 4.5 zeigt die Imaginärteile der ACS-Spektren für verschiedene magnetische Feldamplituden. Die Messpunkte wurden ebenfalls mit

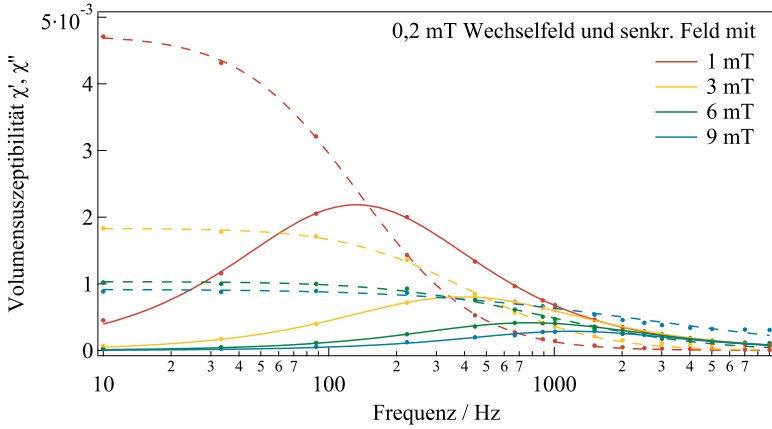


Abbildung 4.3: Real- (gestrichelt) und Imaginärteile (durchgezogene Linien) der AC-Suszeptibilität aufgetragen über der Frequenz für eine AC-Amplitude von 0,2 mT und verschiedene Größen des angelegten DC-Feldes senkrecht zum AC-Feld, gemessen an Nickel-Nanostäben. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.

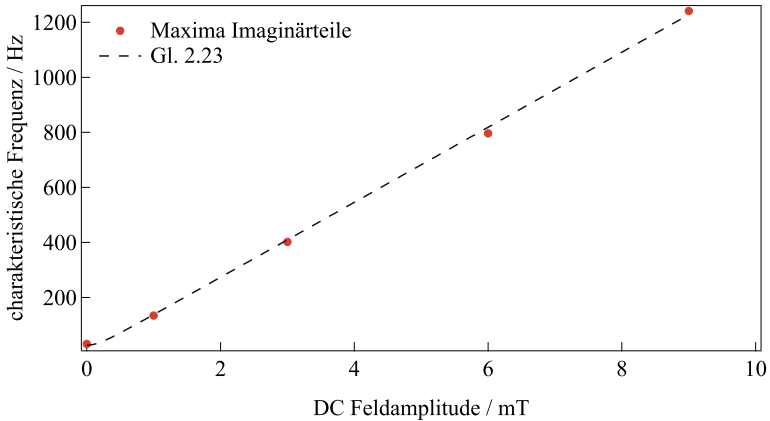


Abbildung 4.4: Extrahierte charakteristische Frequenzen der ACS-Messungen (0,2 mT) an Nickel-Nanostäben mit senkrechtem DC-Feld, gemessen im ACF. Die gestrichelte Kurve ist berechnet nach Gleichung 2.23, die Fit-Parameter stammen von den Messungen mit großer AC-Amplitude (s. Tabelle 4.1).

dem Havriliak-Negami-Modell (s. Gl. 2.57) gefittet, um die charakteristischen Frequenzen der Maxima in den Imaginärteilen exakt bestimmen zu können.

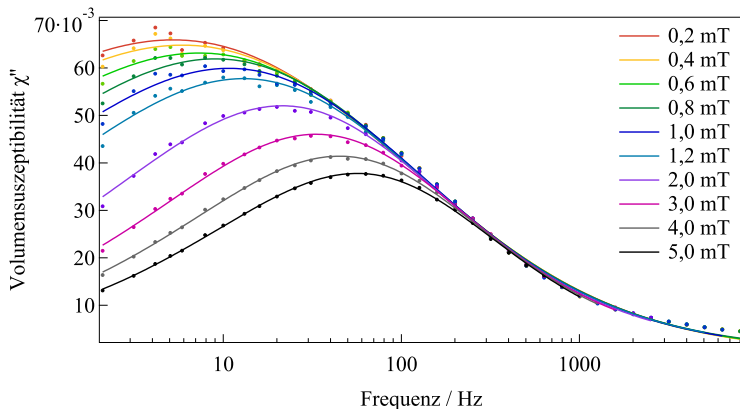


Abbildung 4.5: Imaginärteile der ACS-Spektren der SHP25-Probe für Amplituden des magnetischen Feldes von 0,2 – 5,0 mT. Mit den Punkten werden die Messwerte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.

Die Frequenzen der Maxima über dem angelegten Feld sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Dort ist ebenfalls zu sehen, dass ein Fit mit Gleichung 2.19 durch die Positionen der Maxima hier nicht adäquat möglich ist.

Dieckhoff et al. [34] hatten mit einer anderen Charge der SHP25-Partikel gezeigt, dass Gleichung 2.19 auf die Messdaten angewendet werden kann. Des Weiteren konnte dort gezeigt werden, dass die ermittelte Brownsche Relaxationszeit τ_B auch in zusätzlichen parallelen und senkrechten Magnetfeldern verwendet werden kann, um m zu extrahieren.

Dass das Fitten hier nicht möglich ist, kann aufgrund der Größenverteilung des Partikeldurchmessers nicht an der Größenverteilung der Brownschen Relaxationszeit und des magnetischen Moments liegen. Vielmehr ist daraus zu folgern, dass das magnetische Moment m_{eff} sich in Abhängigkeit des magnetischen Feldes ändert. Je größer das Feld ist, desto größer scheint das magnetische Moment zu werden.

Schaller et al. [106] haben m_{eff} in Abhängigkeit von der Verteilung der Kristallitgrößen im Kern der MNP und deren Wechselwirkung untersucht. Dabei hatten sie Mehrkernpartikel und agglomerierte Partikel im Blick. Für nicht wechselwirkende Kerne und in kleinen Feldern ergibt sich aus der vektoriellen Superposition zufällig verteilter magnetischer Momente $m_{\text{eff}} = \sqrt{N}m_s$, wobei N für die Anzahl der Partikel im Agglomerat steht und m_s die magnetischen Momente der Einzelkerne beschreibt. Unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen wurde des Weiteren gezeigt, dass für kleine Felder $m_{\text{eff}} \sim B^2$ gilt. Diese quadratische Abhängigkeit wurde

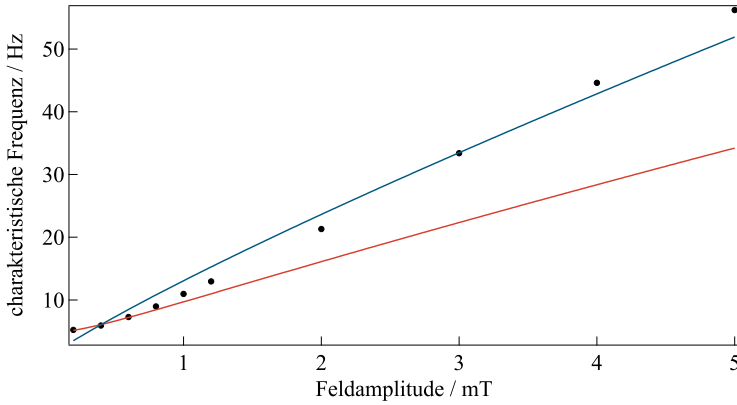


Abbildung 4.6: Positionen der Maxima der Imaginärteile der ACS-Spektren der SHP25-Probe aufgetragen über den Amplituden des magnetischen Feldes. Fits mit Gl. 2.19 von 0,2 mT bis 0,4 mT (rot) und von 2,0 mT bis 5,0 mT (blau)

in Monte-Carlo-Simulationen auch für wechselwirkende Kerne mit einer Größenverteilung erhalten. In einem größeren magnetischen Feld ist dagegen zu erwarten, dass sich die einzelnen magnetischen Momente in den Agglomeraten parallel ausrichten und es keine zufällig verteilten magnetischen Momente mehr gibt. Daraufhin ändert sich die Berechnung des effektiven magnetischen Moments zu $m_{\text{eff}} = N m_s$.

Um das effektive magnetische Moment experimentell zu bestimmen, wird Gleichung 2.19 nach m_{eff} umgestellt:

$$m_{\text{eff}} = \frac{k_B T}{B} \left[\frac{(2\pi\tau_{B,0} f_{\text{char}})^2 - 1}{0,126} \right]^{1/1,72} \quad (4.1)$$

Aus den Datenpunkten in Abbildung 4.6 wird durch Extrapolieren für $\tau_{B,0} = 0,032 \text{ s}$ ermittelt. Die resultierenden magnetischen Momente m_{eff} abhängig von der Amplitude des magnetischen Feldes sind in Abbildung 4.7 gezeigt.

Die quadratische Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Amplitude des magnetischen Feldes ist für kleine Felder andeutungsweise zu erkennen. Für ein Feld von 5 mT ist $m_{\text{eff}} = 45 \cdot 10^{-18} \text{ Am}^2$. Dieser Wert ist mehr als Faktor 2,8 größer als der im kleinen Feld. Somit ergibt sich aus den Werten hier $N \approx 8$.

Der erwartete Wert für das magnetische Moment eines magnetischen Nanopartikels mit $d_{\text{Hvd}} = 22 \text{ nm}$ beträgt $m_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ Am}^2$ unter der Annahme einer Sättigungsmagnetisierung $M_S \approx 360 \text{ kA/m}$ für Partikel aus Maghemit bzw. Maghemit und Magnetit in ähnlicher Größe

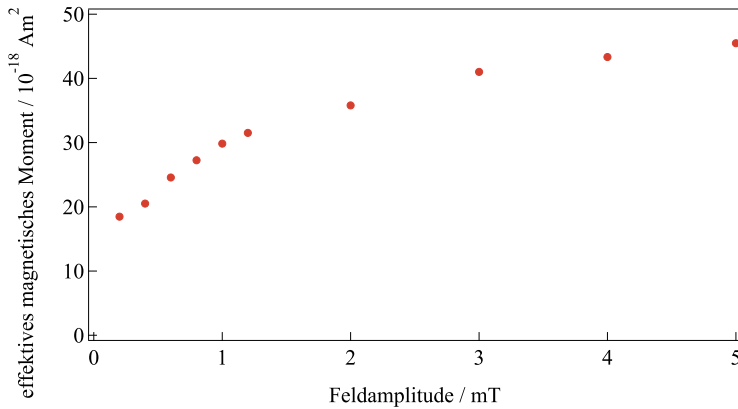


Abbildung 4.7: Berechnetes magnetisches Moment über der Amplitude des magnetischen Feldes für die SHP25-Partikel

[107, 108]. Damit ergibt sich mit dem effektiven magnetischen Moment $m_{\text{eff}} = Nm = 45 \cdot 10^{-18} \text{ Am}^2$ bei den höheren Feldamplituden $N \approx 22$. Ausgehend vom effektiven Partikel- und Agglomeratvolumen folgt für 8 (22) dicht gepackte Nanopartikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser $d_{\text{Hyd}} \approx 32 \text{ nm}$, unter der Annahme, dass die Hüllendicke 5 nm beträgt, ein Gesamtdurchmesser von 64 nm (90 nm). ACS-Messungen bei niedrigen Feldern ergaben einen Durchmesser von 77 nm. Dieser Wert liegt also in der gleichen Größenordnung.

Bei der Größenberechnung über das effektive magnetische Moment wurden komplexe Effekte wie die innere Struktur und die Kompressibilität des Hüllenmaterials vernachlässigt [94].

4.2 Glycerin-Wasser-Lösungen

Der Einfluss der Viskosität auf die Relaxationszeit der magnetischen Nanopartikel und damit auf die dynamischen magnetischen Messungen wird hier anhand verschiedener Wasser-Glycerin-Gemische gezeigt, in denen die Partikel suspendiert sind. Diese Gemische sind ausschließlich viskos und damit sogenannte Newtonsche Flüssigkeiten (s. Unterkapitel 2.2 und 3.5). Als Partikel wurden die SHP25-Einzelkernpartikel der Firma Ocean Nanotech, die FSXL-Mehr kernpartikel von nanoPet Pharma GmbH und die PMRXP-Einzelkernpartikel der Firma Imagon Biosystems verwendet. Die SHP25-Partikel sind eine andere Charge als die, die bei den Experimenten im vorigen Unterkapitel verwendet wurde. Die Partikel sind näher in Unterkapitel 3.4 vorgestellt.

Für die Messreihe mit den SHP25-Partikeln wurden jeweils 20 μL der Partikel-Dispersion in 130 μL der Wasser-Glycerin-Gemische suspendiert.

Diese Gemische wurden vorher ohne die Partikel hergestellt. Ausgehend von einer reinen Glycerin-Lösung wurden die verdünnten Lösungen schrittweise aus der vorherigen Lösung hergestellt. Für diese Messreihe wurde der Glycerin-Gehalt zwischen 0 vol% und 100 vol% variiert. Da die Partikel selbst in Wasser dispergiert sind, ergibt sich mit den Partikeln ein maximaler Glycerin-Gehalt von 86,67 vol%. Die Proben wurden mit dem HF-ACS, dem ACF und dem MRX-System gemessen. Abbildung 4.8 zeigt die Imaginärteile der ACS-Spektren gemessen mit dem ACF für die verschiedenen Wasser-Glycerin-Gemische normiert auf χ_0 . Mit steigendem

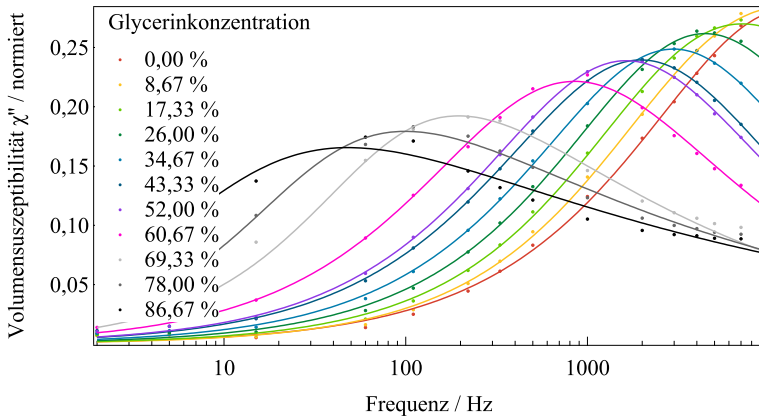


Abbildung 4.8: Imaginärteile der ACS-Spektren für SHP25-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen, normiert auf χ_0 , aufgetragen über der Frequenz. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.

Glycerin-Gehalt und damit auch steigender Viskosität verschiebt sich das Spektrum zu niedrigen Frequenzen und die Amplitude sinkt. Wenn man davon ausgeht, dass die Partikel ausschließlich nach Brown relaxieren, ist die Verschiebung mit Gleichung 2.15 leicht nachzuvollziehen. Eine größere Viskosität η führt zu einer größeren Brownschen Relaxationszeit τ_B und damit zu einer kleineren charakteristischen Frequenz. Das Sinken der Amplitude ist nicht offensichtlich zu verstehen. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Viskosität die Breite der Größenverteilung der Brownschen Zeitkonstante zunimmt, wodurch sich ein breiteres und niedrigeres Spektrum ergibt. Aus der Position des Maximums des Imaginärteils des ACS-Spektrums der wässrigen Probe konnte mit Gleichung 2.15 der hydrodynamische Durchmesser zu $d_{Hyd} = 35 \text{ nm}$ bestimmt werden, wobei für die Viskosität von Wasser $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ angenommen wurde. Mit dem nun bekannten hydrodynamischen Durchmesser können aus den charakteristischen Frequenzen der Imaginärteile der ACS-Spektren der Proben mit Glycerin-Wasser-Lösungen die Viskositäten bestimmt werden (s. Abschnitt 2.3.3).

Die Abhängigkeit der MRX-Relaxationskurven von der Viskosität der Proben zeigt Abbildung 4.9.

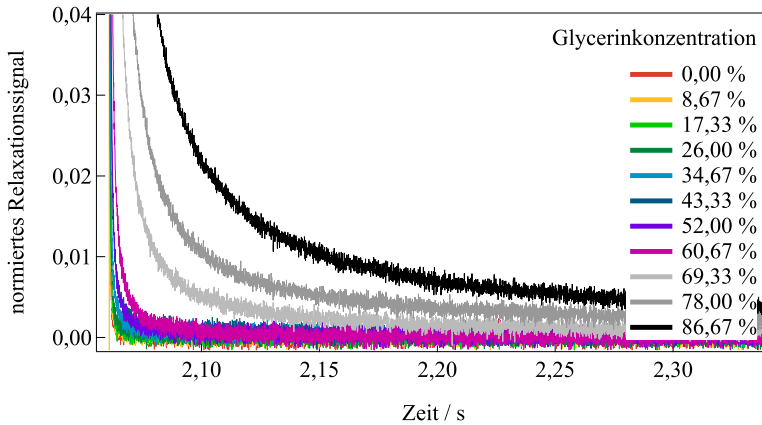


Abbildung 4.9: MRX-Relaxationskurven für SHP25-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen

Die magnetische Flussdichte ist auf den Abschaltzeitpunkt des Magnetfeldes normiert. Je höher der Glycerin-Gehalt bzw. die Viskosität in der Probe ist, desto langsamer geht die Relaxation vonstatten. Zur Bestimmung der Viskosität mussten zunächst die Partikeleigenschaften bestimmt werden. Dafür wurde die Relaxationskurve der wässrigen Probe genutzt, da hier die Viskosität $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bekannt ist. Problematisch an dieser Relaxationskurve ist, dass die Kurve sehr schnell gegen null geht und nur wenige Messpunkte zum Fitten zur Verfügung stehen. Die ermittelten Parameter mit dem CSM-Modell (s. Gl. 2.63) sind $d_{\text{Kern}} = 11,7 \text{ nm}$, $d_{\text{Hyd}} = 27,9 \text{ nm}$ und $K = 14585 \text{ J/m}^3$. Diese Werte wurden für die Fits an den Relaxationskurven der anderen Proben genutzt, um die Viskositäten zu bestimmen.

Den Vergleich zwischen den ermittelten Viskositäten per ACF, HF-ACS und MRX-System zeigt Abbildung 4.10. Aufgetragen sind die ermittelten Viskositäten über dem Volumenanteil des Glycerins. Als Vergleich wurden die Viskositäten nach der Formel von Cheng berechnet [103]. Für die höheren Viskositäten wurden Messungen mit einem Haake RheoStress RS100 Platte-Platte-Rheometer durchgeführt (s. Unterkapitel 3.3). Diese sind im Anhang zu finden. Die makrorheologischen Werte sind für die Proben mit und ohne Partikel sehr ähnlich. Daraus kann gefolgert werden, dass die Konzentration der Partikel klein genug ist, um den magnetoviskosen Effekt auszuschließen (s. Unterkapitel 2.2). Besonders für Glycerin-Volumenanteile bis 70 % passen die Werte, die mit den dynamischen magnetischen Messungen ermittelt wurden, sehr gut mit den Berechnungen zusammen. Bei den höheren Werten werden die Abweichungen größer. Auffällig ist, dass die mit dem Rheometer ermittelten

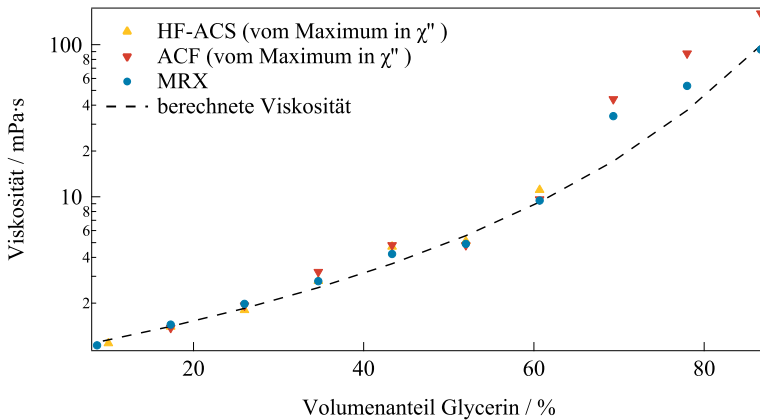


Abbildung 4.10: Vergleich der Viskositätsbestimmungen für die Wasser-Glycerin-Mischungen mit SHP25-Partikeln

Werte deutlich abweichen und sich auch im Vergleich zu den berechneten Werten eine deutlich zu hohe Viskosität ergibt. Das verwendete Rheometer ist laut Spezifikation für Viskositäten bis zu $\eta_{\min} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ geeignet. Bei den vergleichsweise flüssigen Proben besteht jedoch bei der Platte-Platte-Geometrie die Gefahr des Wegfließens des zu messenden Materials aus dem Messspalt, was auch im kleinen Umfang zu Messfehlern führen kann.

Komplexer wird die Bestimmung der Viskosität, wenn nicht von rein Brownscher Relaxation ausgegangen werden kann. Bei den FSXL-Partikel der Firma nanoPet Pharma GmbH handelt es sich um Mehrkernpartikel, die sowohl nach Brown als auch nach Néel relaxieren. Die Präparation der Proben verlief ähnlich wie bei den Einzelkernpartikeln. Zunächst wurden die Glycerin-Wasser-Gemische hergestellt, wobei wieder ein Teil der vorherigen Lösung für die nächste Verdünnungsstufe verwendet wurde. Anders als bei den SHP25-Proben wurde hier eine logarithmische Skala für die Glycerin-Konzentration gewählt, um dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Glycerin-Konzentration und Viskosität gerecht zu werden. Bei höherer Glycerin-Konzentration ändert sich die Viskosität erheblich, wenn nur wenig mehr Glycerin hinzugefügt wird [103]. Der Gewichtsanteil des Ferrofluids lag hier bei allen Proben bei 10 %, somit lag der Glycerin-Anteil zwischen 0 m% und 90 m%.

Die Imaginärteile der ACS-Spektren zeigt Abbildung 4.11. Diese Messungen erfolgten mit dem NF-ACS. Die Messpunkte wurden mit dem generalisierten Debye-Modell gefittet (s. Gl. 2.49). Der Effekt der Viskosität auf die Spektren ist qualitativ identisch zu den Messungen mit den Einzelkernpartikeln SHP25.

Mit zunehmender Viskosität verschieben sich die Spektren zu kleineren Frequenzen und die Amplitude sinkt. In dem dargestellten Frequenz-

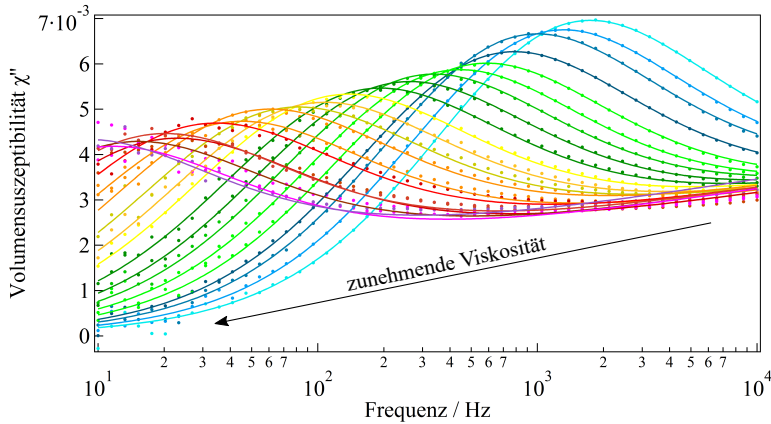


Abbildung 4.11: Imaginärteile der ACS-Spektren für FSXL-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Fits mit dem generalisierten Debye-Modell.

bereich ist nur das Maximum im Imaginärteil zu sehen, das durch die Brownsche Relaxation entsteht. Der Einfluss der Relaxation nach Néel zeigt sich erst bei höheren Frequenzen. In diesem Fall verändert sich das Maximum im Imaginärteil mit zunehmender Viskosität nicht, da dieser Relaxationsprozess nicht vom umgebenden Medium beeinflusst wird (s. Abschnitt 2.1.2). Die Spektren ließen sich mit dem generalisierten Debye-Modell quantitativ fiten, wobei η der einzige freie Parameter war und damit bestimmt werden konnte. Die Abnahme des Brown-Maximums mit zunehmender Viskosität lässt sich dadurch erklären, dass Partikel zunehmend nicht mehr nach Brown, sondern nach Néel relaxieren. Anders als bei dem SHP25-Partikel-Experiment zu Beginn dieses Unterkapitels wurde hier also zur Bestimmung der Viskosität nicht nur das Brown-Maximum des Imaginärteils der ACS-Spektren verwendet, sondern der komplette Imaginärteil. Die berechneten Werte nach Cheng [103] und die aus den Fits bestimmten Viskositäten passen sehr gut zusammen, wie Abbildung 4.12 zeigt. Hier sind die aus den ACS-Messungen bestimmten Werte über der berechneten Viskosität aufgetragen. Mit Ausnahme eines Wertes ergibt sich ein nahezu perfekter linearer Zusammenhang mit der Steigung eins. Hier ließ sich die Viskosität auch mit Partikeln bestimmen, die nicht ausschließlich nach Brown relaxieren.

Abbildung 4.13 zeigt die Imaginärteile des ACS-Spektrums für PMRXP-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Lösungen.

Die Präparation der Proben erfolgte genauso wie bei den FSXL-Partikel-Proben. In den Imaginärteilen ist bei höheren Frequenzen der Peak zu sehen, dessen Position sich in Abhängigkeit der Viskosität nicht ändert. Daraus ist zu folgern, dass die Ursache dieses Maximums die Néel-Relaxation

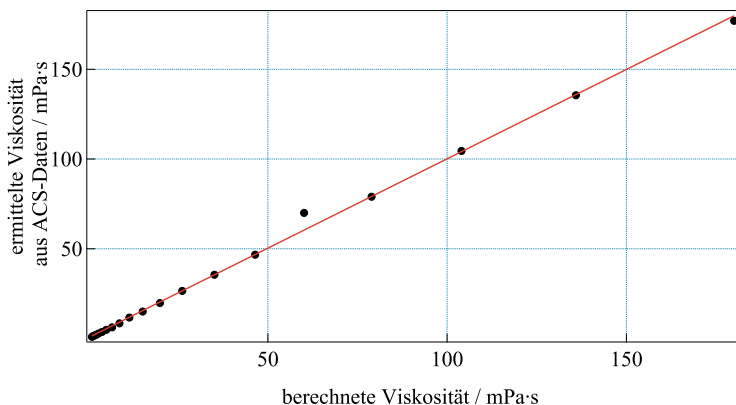


Abbildung 4.12: Aus den ACS-Messungen an den FSXL-Proben extrahierte Viskositätswerte im Vergleich zu den berechneten Werten nach Cheng

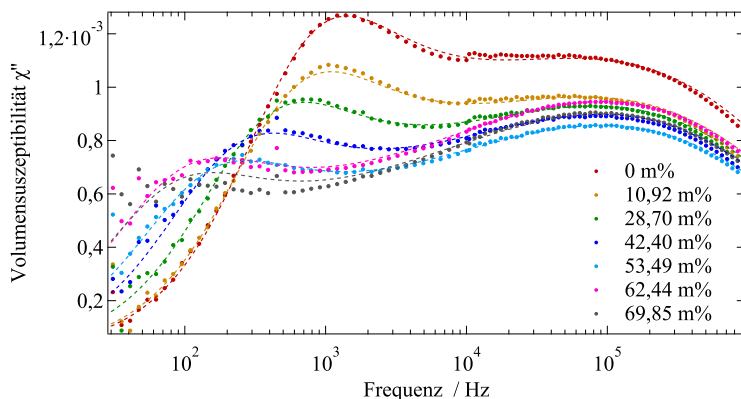


Abbildung 4.13: Imaginärteile der ACS-Spektren für PMRXP-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Fits des generalisierten Debye-Modells.

ist, die von Viskositätsänderungen nicht beeinflusst wird. Im niedrigeren Frequenzbereich sind die Maxima zu sehen, die auf die Brown-Relaxation zurückzuführen sind und sich deshalb mit steigendem Glycerin-Gehalt zu kleineren Frequenzen verschieben. Mit ACS-Messungen lassen sich bei dieser Partikelserie die Relaxationsarten sehr gut trennen. Bei Verwendung der Magnetpartikel-Spektroskopie (MPS) wird ebenfalls ein magnetisches Wechselfeld angelegt, allerdings mit größeren Amplituden, z. B. 10 mT oder 25 mT, sodass der nichtlineare Bereich der Magnetisierungskurve der MNP erreicht wird. Auf das resultierende Signal wird eine Fouriertransformation angewendet und der Abfall der Harmonischen über der Frequenz betrachtet. Vergleichsmessungen an denselben Proben zeigen, dass der Viskositätseinfluss hier nur bei niedrigen Anregungsfrequenzen zu beobachten ist (1 kHz), da die Néel-Relaxationszeit τ_N stärker als die Brown-Relaxationszeit τ_B mit dem Magnetfeld sinkt. MNP, die im Kleinfeld (im ACS-System) geblockt sind, können bei 25 mT (im MPS) Néel-dominiert sein. Da in MPS-Messungen eine Trennung nach Brown- und Néel-Relaxation nicht so klar möglich ist, ist die Interpretation der Ergebnisse deutlich komplexer [7].

4.3 Polyethylenglykol (PEG)

Gemeinsam mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Annette Schmidt an der Universität zu Köln und von Dr. Andreas Tschöpe an der Universität des Saarlandes sowie weiteren Kooperationspartnern wurde eine Ringstudie durchgeführt. Die Partikelsynthese und Herstellung der Proben oblag den beiden oben genannten Arbeitsgruppen. Als Medium wurde Polyethylenglykol (PEG) mit verschiedenen Molekülmassen gewählt. Das Mischungsverhältnis zwischen Wasser und PEG wurde so gewählt, dass makrorheologische Messungen für alle Proben dieselbe Viskosität ergaben. Die hier verwendeten Nickel-Nanostäbe der Arbeitsgruppe Tschöpe haben eine mittlere Länge von $l = 234 \pm 4$ nm und einen mittleren Durchmesser von $d = 23,6 \pm 0,3$ nm. Die Werte wurden mittels TEM-Messungen bestimmt. Für diese Charge ergab sich für die Nanostäbe in wässriger Lösung aus ACS-Messungen ein magnetisches Moment $m = 4,07 \cdot 10^{-17}$ Am². Die Nickel-Nanostäbe sind in zwei verschiedenen wässrigen PEG-Lösungen suspendiert. Die PEG35k-Probe besteht aus 11,2 m% PEG mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 35 k, die PEG300k-Probe beinhaltet 2,1 m% PEG mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 300 k. Der Anteil der jeweiligen PEG-Menge ist so berechnet worden, dass sich aus makrorheologischen Messungen für beide PEG-Mischungen eine Viskosität von 29 mPa · s ergab.

Beide Proben wurden mit dem ACF bei verschiedenen Amplituden des angelegten magnetischen Wechselfeldes gemessen: Probe PEG35k bis 5 mT, Probe PEG300k bis 1,4 mT. Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch die Imaginärteile der ACS-Spektren über der Frequenz für die PEG35k-Probe. Die Messpunkte wurden mit der Gleichung von Havriliak-Negami gefittet (s. Gl. 2.57), um die exakte Bestimmung der Maxima zu erleichtern. Wie auch bei den Messungen in Wasser (s. Unterkapitel 4.1) verschiebt

sich das Spektrum mit steigender Feldamplitude zu größeren Frequenzen. Die ACS-Spektren der PEG300k-Probe sind qualitativ identisch. Die charakteristischen Frequenzen für beide Proben aufgetragen über der

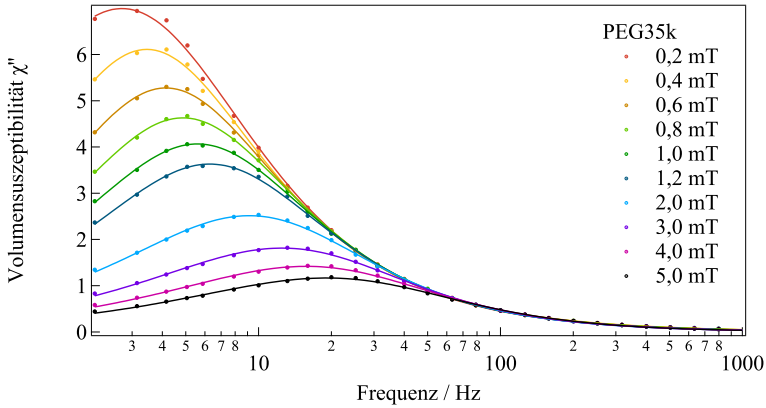


Abbildung 4.14: Imaginärteile der ACS-Spektren für Nickel-Nanostäbe in 35 k PEG für verschiedene Amplituden des magnetischen Wechselfeldes, aufgetragen über der Frequenz. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.

Amplitude des angelegten Magnetfeldes sind in Abbildung 4.15 zu sehen. Mit der Gleichung 2.19 lässt sich für jede Probe eine passende Fitkurve durch die Messpunkte legen. Dabei wird das magnetische Moment $m = 4,07 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ aus den ACS-Messungen an der wässrigen Probe angenommen. Die resultierende Brownsche Relaxationszeit $\tau_{B,0}$ weicht aufgrund des umgebenden Mediums deutlich von der der wässrigen Probe ab (s. Tabelle 4.2). Ausgehend von einer Viskosität für Wasser von $\eta = 0,89 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ lassen sich die Viskositäten in den Proben mit PEG über die Verhältnisse der zugehörigen Brownschen Zeitkonstanten bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Abbildung 4.16 zeigt die charakteristischen Frequenzen für beide Proben aufgetragen über der Amplitude des angelegten statischen Feldes senkrecht zum Wechselfeld mit einer Amplitude von 0,2 mT. Die Fits wurden mit Gleichung 2.23 berechnet. Auch hier wurde das magnetische Moment $m = 4,07 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ angenommen und die resultierende Brownsche Zeitkonstante verwendet, um die Viskositäten der Proben zu berechnen (s. Tabelle 4.2).

Die resultierenden Viskositäten, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den makrorheologisch bestimmten Werten. Die größte Abweichung zeigt der Viskositätswert der Probe PEG35k bei den amplitudenabhängigen Messungen im Wechselfeld. Der Wert, der sich bei dieser Messung für die Viskosität der PEG300k-Probe

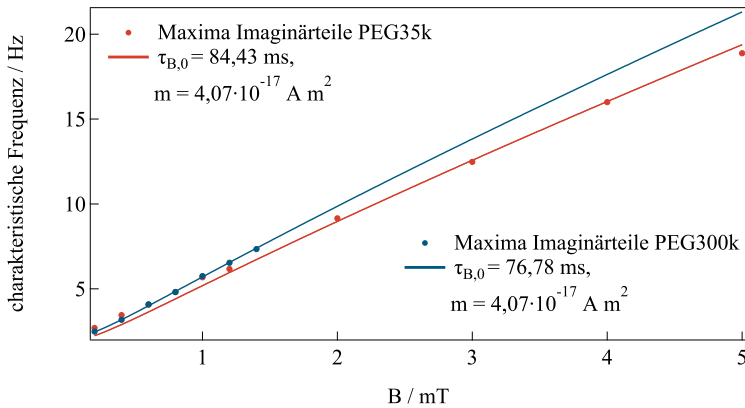


Abbildung 4.15: Aus den Positionen der Maxima bestimmte charakteristische Frequenzen von den Proben mit 35 k und 300 k PEG und die resultierenden Fitkurven und ihre Ergebnisse für bis zu 1,4 mT bzw. 5 mT

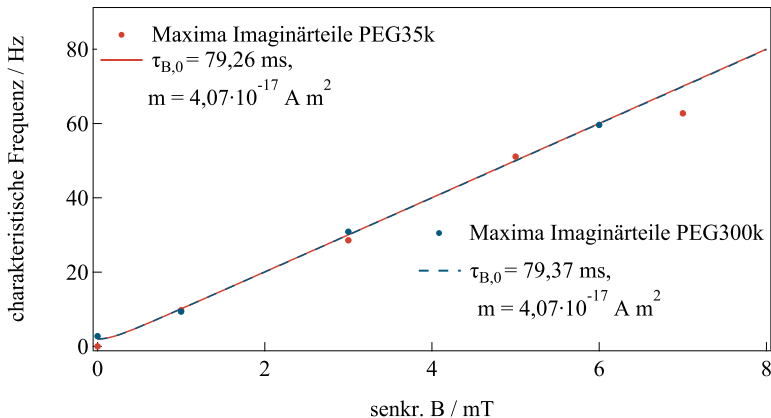


Abbildung 4.16: Aus den Positionen der Maxima bestimmte charakteristische Frequenzen der ACS-Messungen (0,2 mT) mit senkrecht überlagertem statischen Feld von den Proben mit PEG 35 k und 300 k sowie die resultierenden Fitkurven und ihre Ergebnisse

ergibt, hat mit 0,13 % die geringste Abweichung aller Werte. Die Viskositäten, die sich aus den Messungen mit dem überlagerten statischen Feld ergeben, sind für beide Proben sehr ähnlich und weichen bei der PEG35k-Probe um 1,13 % und bei der PEG300k-Probe um 0,97 % ab.

Tabelle 4.2: Vergleich der Brownschen Relaxationszeiten τ_B im Wechselfeld und mit überlagertem statischem Feld ($\tau_{B,\text{senkr}}$) sowie den daraus erhaltenen Viskositäten (η , η_{senkr}) und der makrorheologisch gemessenen Viskosität η_{rheo} für destilliertes Wasser und den Lösungen mit 35 k und 300 k PEG

	τ_B / ms	η / mPa · s	$\tau_{B,\text{senkr}}$ / ms	η_{senkr} / mPa · s	η_{rheo} / mPa · s
Dest. Wasser	2,36	0,89	2,46	0,89	-
35 k PEG	84,43	31,84	79,26	28,67	29
300 k PEG	76,78	28,96	79,37	28,72	29

Aufgrund der niedrigen Partikelkonzentrationen ist kein magnetoviskoser Effekt zu beobachten. Die Spektren zeigen keinen Hinweis auf nicht-viskoses Verhalten. Wird die Phase der ACS-Messungen über der Frequenz betrachtet (s. Abb. 4.17), zeigt sich ein Unterschied zwischen der PEG35k- und der PEG300k-Probe. Die Phase wurde aus den Imaginär-

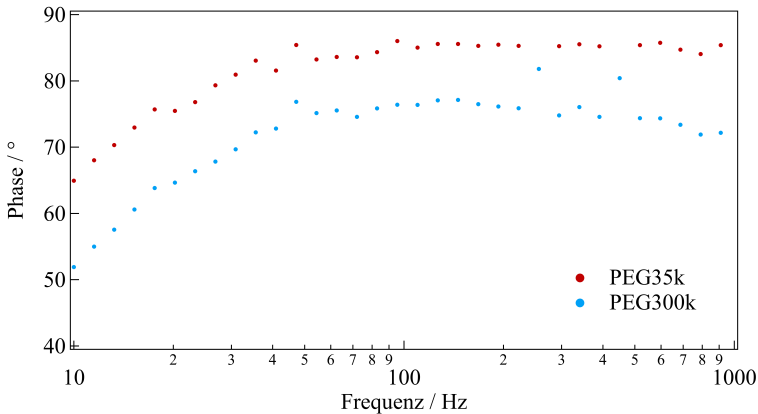


Abbildung 4.17: Phase der ACS-Messungen an den PEG-Proben aufgetragen über der Frequenz

und Realteilen der Suszeptibilität berechnet: $\arctan\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) \cdot \frac{180}{\pi}$. Die Phase der PEG35k-Probe geht näherungsweise gegen 90° , was für Debye-Verhalten geblockter MNP zu erwarten ist. Die Phase der Probe mit PEG 300 k ist deutlich niedriger. Diese Beobachtung deckt sich mit optischen

Transmissionsmessungen im magnetischen Wechselfeld der Arbeitsgruppe Tschöpe sowie makrorheologischen Messungen, die für die PEG300k-Probe scherverdünnendes Verhalten zeigt [109].

Bei den ACS-Messungen konnten die Brownsche Relaxationszeit und das magnetische Moment nicht unabhängig voneinander bestimmt werden.

4.4 Gelatine

In diesem Versuch wird die Dynamik von CoFe_2O_4 - Einzelkernpartikeln in viskoelastischem Material mit Hilfe von ACS- und MRX-Messungen untersucht. Bei dem viskoelastischen Material handelt es sich um wässrige Gelatine-Lösungen mit einem Massenanteil von 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 %. Die Partikel wurden von Eric Roeben aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Annette Schmidt der Universität zu Köln synthetisiert (s. Unterkapitel 3.4). Das Probenvolumen beträgt die standardmäßigen 150 μL mit einem Partikelanteil von 0,038 m%. Die wässrige Gelatine-Lösung kann als Modellsystem für ein Voigt-Kelvin-Modell (s. Kapitel 2.2.3) dienen [11].

Als Vorbereitung auf die Messungen wurde die zu untersuchende Probe für eine Stunde im ACF auf 313 K erwärmt, sodass die Gelatine flüssig war, d.h. als sogenanntes Sol vorlag. Bei dieser Temperatur wurden ACS-Messungen durchgeführt.

Die Viskosität der Gelatine bei 313 K wurde mit dem SVM 3001 Viskosimeter der Firma Anton Paar bestimmt (s. Unterkapitel 3.3). Mit der bekannten Viskosität ließ sich aus dem Imaginärteil der ACS-Messungen bei 313 K der hydrodynamische Durchmesser der Nanopartikel in der wässrigen Gelatine-Lösung bestimmen. Für die 2,5 %-Probe wurde der mittlere hydrodynamische Durchmesser zu $d_{\text{Kern}} = 37 \text{ nm}$ bestimmt, für die 5 %-Probe beträgt er 46 nm. Diese Durchmesser sind deutlich größer als der, der bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung für die Partikel bestimmt wurde. Es ist davon auszugehen, dass um die Partikel eine adsorbierende Gelatine-Schicht entstanden ist. Ähnliches kann auch beobachtet werden, wenn magnetische Nanopartikel in biologisches Material gelangen: Gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Silvio Dutz der TU Ilmenau und weiteren Kooperationspartnern wurde die Corona-Entstehung an MNP mit verschiedenen Hüllen untersucht. Dafür wurden die MNP in fetalem Kälberserum als biologisches Material, das reich an Proteinen ist, suspendiert. Mit MRX-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich unmittelbar nach der Inkubation eine Protein-Corona bildet. Die Größe der zusätzlichen Hülle scheint abhängig vom Hüllenmaterial zu sein. Des Weiteren konnte es zu Agglomerationen, vermutlich in Folge von Quervernetzungen, kommen [110]. Agglomeration konnte bei den Gelatine-Proben nicht beobachtet werden.

Nach dem Abkühlen der Gelatine-Probe auf 296 K wird die Probe für mehrere Stunden im Abstand von 30 Minuten gemessen. Dadurch kann der Gelierungsprozess beobachtet werden, der sich auf die Dynamik der MNP auswirkt.

Abbildung 4.18 zeigt die Imaginärteile der ACS-Spektren über der Frequenz für die 2,5 m%-Probe. Die gemessenen Spektren wurden mit dem Havriliak-Negami-Modell (s. Gl. 2.57) angefitet, um die Maxima im Imaginärteil exakter bestimmen zu können. Mit zunehmender Gelierungszeit

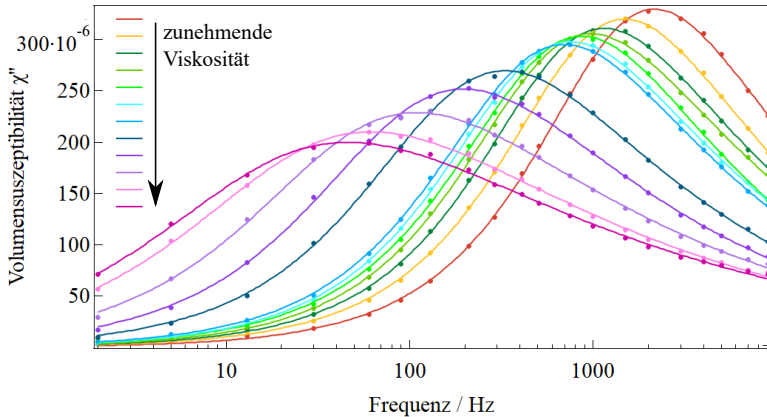


Abbildung 4.18: Imaginärteile der ACS-Spektren über der Frequenz für die Probe mit einem Massenanteil von 2,5 % Gelatine

verschiebt sich die Position des Maximums des Imaginärteils zu kleineren Frequenzen, die Spektren werden breiter und die Amplitude sinkt. Einen ähnlichen Trend für die Spektrumsbreite und die Amplitude kann man auch für die Imaginärteile der ACS-Messungen an der Probe mit einem Massenanteil von 5 % Gelatine beobachten (s. Abb. 4.19(a)). Im Unterschied zu der 2,5 m%-Probe lässt sich jedoch hier nach einer längeren Gelierungszeit wieder eine Verschiebung der charakteristischen Frequenz hin zu größeren Frequenzen beobachten. Abbildung 4.19(b) zeigt den Realteil des ACS-Spektrums für die Messungen an der Probe mit einem Massenanteil von 5 % Gelatine. Bei kleineren Viskositäten lässt sich auch im Realteil ein Sinken der Amplitude und eine Verschiebung hin zu kleineren Frequenzen beobachten. Ausgehend vom Debye-Modell für die Suszeptibilität (s. Gl. 2.42) befindet sich der Wendepunkt des Realteils im Maximum des Imaginärteils. Dementsprechend ist die Verschiebung in beiden Teilen der Suszeptibilität zu beobachten. Die Positionen der Maxima der Imaginärteile der ACS-Spektren der 7,5 m%- und 10 m%-Proben verschoben sich schon vor Erreichen der 296 K zu Frequenzen kleiner 2 Hz und waren somit außerhalb des Messbereichs des ACFs. Sie wurden mit dem MRX-System untersucht.

Das Verhalten der Realteile (s. Abb. 4.19(b)) im Bereich kleiner Frequenzen deutet darauf hin, dass die Amplituden mit zunehmender Viskosität sinken. Dieses Verhalten wurde auch in Simulationen für das Voigt-Kelvin-Modell nach Raikher in Abschnitt 2.3.3 gezeigt.

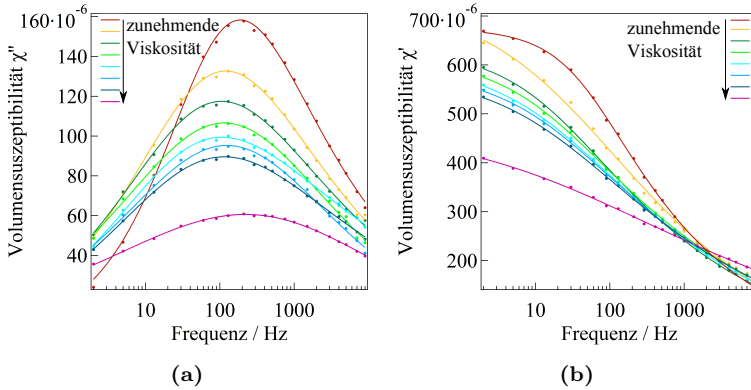


Abbildung 4.19: Imaginär- (a) und Realteile (b) der ACS-Spektren über der Frequenz für die Probe mit einem Massenanteil von 5 % Gelatine

Wie auch Tschöpe et al. [11] wird hier das Voigt-Kelvin-Modell von Raikher verwendet (s. Gl. 2.77), um die Viskosität η und das Schermodul G während des Gelierungsprozesses der wässrigen Gelatinelösungen aus den ACS-Spektren zu extrahieren. Dafür wird das Modell um eine logarithmische Normalverteilung für die hydrodynamische Größe und die lokale Viskosität erweitert. In komplexen Medien wie Gelatine ist davon auszugehen, dass eine Verteilung der lokalen Viskosität vorliegt. Die CoFe_2O_4 -Einzelkernpartikel werden als sphärisch angenommen (s. Unterkapitel 3.4). Es wird davon ausgegangen, dass der hydrodynamische Durchmesser während der Gelierung konstant bleibt. Vom Realteil ist in dem Messfenster nur ein Ausschnitt zu sehen, der keine Schlüsse auf χ_0 und χ_∞ zulässt (s. Abb. 4.19(b)). Ohne diese Informationen ist ein zuverlässiges Fitten mit dem Raikher-Modell (s. Gl. 2.77) erschwert. Daher werden im Folgenden für die Bestimmung der nanorheologischen Parameter nur die Imaginärteile betrachtet.

Für die erste Messung bei 296 K ist die Gelatine-Lösung noch flüssig, so dass das Schermodul G als vernachlässigbar klein angenommen werden kann. Somit lassen sich die Viskosität η mit der dazugehörigen Standardabweichung σ_η bestimmen. Das Sinken der Amplitude der ACS-Spektren während der Gelierungszeit lässt sich mit dem Ansteigen des Schermoduls G sowie der Standardabweichung σ_η erklären. Abbildung 4.20 zeigt die resultierenden viskoelastischen Parameter für die Proben mit 2,5 % und 5 % Massenanteil Gelatine. Obwohl die gemessenen Spektren qualitative Unterschiede aufweisen, ist der qualitative Verlauf für die Viskosität und das Schermodul bei beiden Proben ähnlich.

Normand et al. beschreiben in [105] vier Phasen der Gelierung, die makrorheologisch untersucht wurde (s. Unterkapitel 3.5). Angewandt auf die hier gezeigten Messungen lässt sich die zweite Phase bis zur ca. 300. Minute identifizieren. In dieser Phase formt sich das Gel, was durch einen

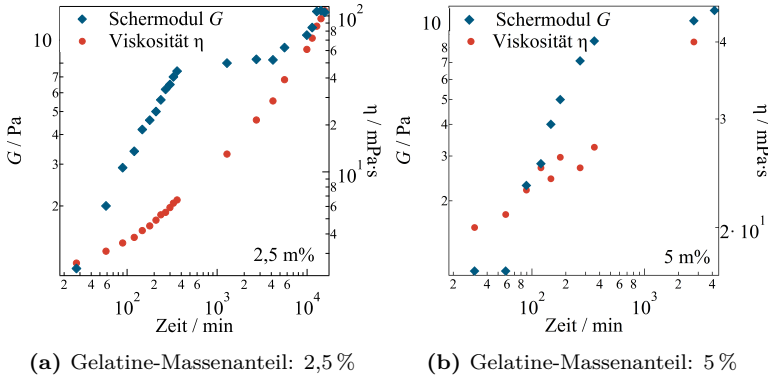


Abbildung 4.20: Viskosität η und Schermodul G der Proben mit 2,5 m% und 5 m% Gelatine aufgetragen über der Zeit

deutlichen Anstieg von G und η gekennzeichnet ist. In der 3. Phase bilden sich nach Normand et al. weitere Quervernetzungen, was hier ab der 300. Minute der Fall sein könnte, ab der das Schermodul relativ konstant ist. Ab der 7000. Minute lässt sich für die Messungen an der 2,5 m%-Probe wieder ein Anstieg in dem Graph des Schermoduls sehen. Für die Probe mit 5 m% Gelatine ist er ab der 4000. Minute anzunehmen. Diesen erneuten Anstieg beobachteten Normand et al. ebenfalls [12, 105].

Ein Vergleich zwischen dem rechnerisch aufwändigen numerischen Modell von Raikher (s. Gl. 2.77) und dem modifizierten analytisch zu lösenden Debye-Modell (s. Gl. 2.72) wurde in [13] unternommen. Dafür wurden die ACS-Spektren, die in Abbildung 4.18 gezeigt sind, verwendet. Für den Vergleich wurden in beiden Modellen logarithmische Normalverteilungen für die Viskosität und den hydrodynamischen Durchmesser angenommen. Die Werte für die dynamische lokale Viskosität sind für beide Modelle sehr ähnlich (s. Abb. 4.21). Das Schermodul, das nach dem Raikher-Modell berechnet wurde, ist etwa doppelt so groß wie das nach dem modifizierten Debye-Modell ermittelte. Der qualitative Verlauf ist aber wiederum sehr ähnlich. Vergleichsmessungen zur Bestimmung der nanorheologischen Eigenschaften waren nicht möglich. In dem Modell nach Raikher wurde $k_B T$ durch $2k_B T$ ersetzt (s. Abschnitt 2.3.3), um im Fall $G = 0$ eine Konsistenz zum Debye-Modell herstellen zu können. In einer späteren Veröffentlichung wurde der Faktor 2 für die thermischen Energie ergänzt [83]. Es ist nicht auszuschließen, dass der Faktor 2 auch noch an anderer Stelle ergänzt werden müsste, um den elastischen Anteil korrekt zu berücksichtigen [12]. Das modifizierte Debye-Modell liefert in Simulationen identische Spektren wie das Modell von Tschöpe und DiMarzio-Bishop (s. Abschnitt 2.3.3). Das Tschöpe-Modell geht wie das numerische Raikher-Modell von der Differenzialgleichung 2.76 aus, liefert aber in den Limits $B \rightarrow 0$ und $G \rightarrow 0$ die korrekte Gleichung des Debye-Modells.

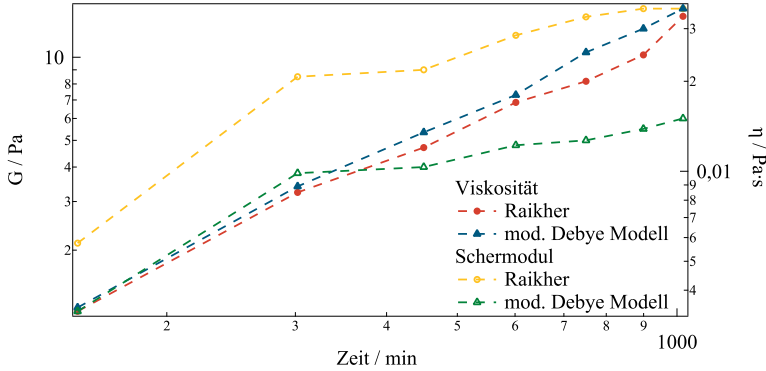


Abbildung 4.21: Viskosität (gefüllte Symbole) und Schermodul (unausgefüllte Symbole) bestimmt über das Raikher-Modell und das modifizierte Debye-Modell für die Probe mit einem Massenanteil von 2,5 % Gelatine

Die Gelierung der Proben wurde auch mit dem MRX-System (s. Unterkapitel 3.2) untersucht. Abbildung 4.22(a) zeigt die gemessenen Kurven an der Probe mit 2,5 m% Gelatine nach dem Erreichen von 296 K. Das Relaxationssignal ist auf den Abschaltzeitpunkt des Magnetfeldes normiert. Da die Relaxationszeit der MNP mit zunehmender Gelierung größer wird, wird der Abfall der Kurven langsamer.

Um die MRX-Kurven zu simulieren, wird das CMSM-Modell (s. Gl. 2.63) modifiziert [12]:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\pi \eta d_{\text{Hyd}}^3}{2k_{\text{B}}T} \left(1 + \frac{G \pi d_{\text{Hyd}}^3}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (4.2)$$

und mit einem geometrischen Vorfaktor C erweitert [82]:

$$B(t) = C \int f(\eta) \int f(d_{\text{Hyd}}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_{\text{mag}}}{\tau_{\text{eff}}}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right) dd_{\text{Hyd}} d\eta \quad (4.3)$$

Die gewählten Simulationswerte wurden aus den ACS-Messungen extrahiert. Der hydrodynamische Durchmesser beträgt 37 nm. Die gewählten Werte für die Viskosität η , deren Standardabweichung σ_{η} und das Schermodul G sind in Tabelle 4.3 aufgetragen.

Abbildung 4.22(b) zeigt die simulierten Kurven, die mit den experimentell erhaltenen Kurven gut übereinstimmen. Die gemessenen Kurven an der

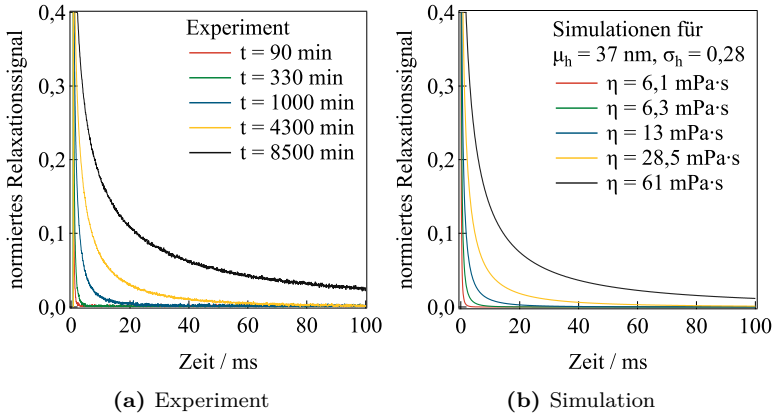


Abbildung 4.22: MRX-Messung und -Simulation für die Probe mit 2,5 m% Gelatine

Tabelle 4.3: Die verwendeten Parameter (extrahiert aus den ACS-Messungen) Viskosität η , deren Standardabweichung σ_η und das Schermodul G für die Simulation der MRX-Kurven

t / min	η / mPa · s	σ_η	G / Pa
90	6,1	0,28	2
330	6,3	0,46	7
1000	13	0,75	8
4300	28,5	1,06	8,25
8500	61	1,37	10,5

Probe mit 5 m% Gelatine sind qualitativ ähnlich zu denen an der 2,5 m%-Probe.

Deutlich anders sind die Kurven, die aus den Messungen an der 7,5 m%-Probe resultieren. Abbildung 4.23(a) zeigt die Kurven ohne Normierung. Eine systematische Zunahme der Relaxationszeit ist hier nicht mehr zu beobachten, stattdessen ist zu sehen, dass es zu Überschneidungen zwischen den Kurven kommt. Die effektive Relaxationszeit nimmt also nicht mehr kontinuierlich zu. Die Relaxationskurven, die an der Probe mit 10 m% Gelatine gemessen wurden (s. Abb 4.23(b)), unterscheiden sich nicht voneinander und zeigen sehr ähnliches Verhalten wie die Néel-Referenz. In dieser Probe wurden die Partikel in einer Zuckermatrix gefriergetrocknet, sodass ausschließlich eine Relaxation nach Néel möglich ist. Aus diesen Messungen lässt sich folgern, dass in Proben mit höherem Gelatine-Gehalt die effektive Brown-Zeitkonstante der CoFe_2O_4 -Partikel größer wird als ihre Néel-Zeitkonstante.

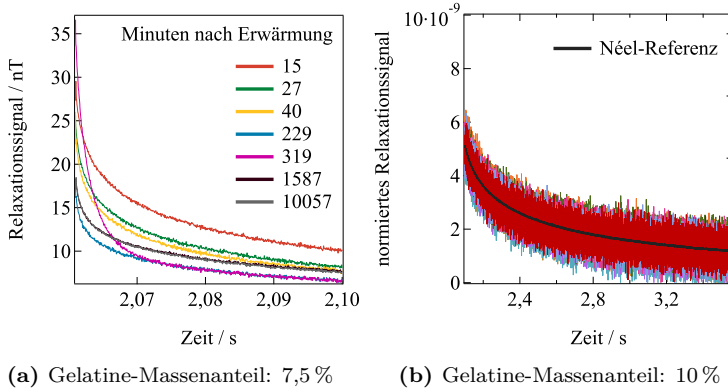


Abbildung 4.23: MRX-Messungen für die Proben mit 7,5 m% und 10 m% Gelatine

4.5 Diskussion

Für rein viskose Medien lässt sich die Viskosität über die Messung von ACS-Spektren gut ermitteln. Dabei ist es zum einen möglich, die charakteristische Frequenz der Brown-Relaxation zu verwenden als auch das gesamte Spektrum zu fitten und die Viskosität zu extrahieren. Für komplexere Medien gibt es mehrere Herangehensweisen: Roeben et al. [6] ersetzen im Debye-Modell die Viskosität durch einen komplexen Ausdruck für die Viskosität bzw. das Schermodul. Sie ermittelten für jede einzelne Frequenz mit Hilfe des Imaginär- und Realteils der AC-Suszeptibilität die nanorheologischen Parameter. Sriviriyakul et al. [10] bestimmten ebenfalls Viskosität und Schermodul frequenzweise, nutzten dafür aber das Voigt-Kelvin-Modell, das von Raikher auf die AC-Suszeptibilität angepasst wurde. Sowohl Tschöpe et al. [11] als auch Remmer et al. [12, 13] verwendeten die kompletten Spektren zur frequenzunabhängigen Bestimmung der nanorheologischen Parameter. Bei beiden Untersuchungen wurde das Voigt-Kelvin-Modell den Fits zu Grunde gelegt. Anders als bei den anderen beiden Herangehensweisen wurde von einer Verteilung der Viskosität ausgegangen. Während Tschöpe et al. wie Roeben et al. und Sriviriyakul et al. Real- und Imaginärteil nutzten, wurde bei Remmer et al. nur der Imaginärteil verwendet. Bei Gelatine handelt es sich um ein Voigt-Kelvin-System, worauf auch das Verhalten der Spektren hinwies. Aufgrund dieser Kenntnis war die Verwendung des Imaginärteils zur Bestimmung der nanorheologischen Parameter ausreichend. Das war hier von Vorteil, da relevante Informationen des Realteils im verfügbaren Messfenster nicht zur Verfügung standen. Handelt es sich um ein unbekanntes System, ist der allgemeinere Ansatz von Roeben et al. vorteilhaft. Hier lassen sich die zwei unbekannten Parameter η und G mit Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität eindeutig bestimmen. Soll jedoch eine Verteilung der Partikeldurchmesser und der Viskositäten

berücksichtigt werden, wird das Modell rechnerisch sehr aufwändig bzw. nicht lösbar, wenn z. B. mehr als zwei freie Parameter vorhanden sind. Die Annahme, dass die lokale Umgebung der MNP verschieden ist, liegt in einem komplexen Medium nahe.

Im Vergleich zu MRX-Messungen sind bei ACS-Messungen mehr Parameter verfügbar, um die nanorheologischen Parameter zu bestimmen: Bei ACS-Messungen stehen Imaginär- und Realteil der Suszeptibilität zur Verfügung, sowie die Position der charakteristischen Frequenz der Brown-Relaxation, die Breite des Spektrums und die Amplitude. Die Auswertung der MRX-Messungen kann nur über die effektive Zeitkonstante erfolgen. Damit müssen bei der Verwendung der MRX-Messungen bei komplexeren Medien mehrere nanorheologische Parameter aus der Relaxationszeit bestimmt werden, während bei den ACS-Messungen die unabhängige Bestimmung mehrerer Größen möglich ist.

Die ACS- und MRX-Messungen können sich mit ihren verschiedenen Zeit- bzw. Frequenzbereichen sehr gut ergänzen, wie die Messungen an den verschiedenen Gelatine-Konzentrationen gezeigt haben. Ab einem Frequenzbereich von wenigen Hz eignen sich die ACS-Systeme bis in den MHz-Bereich hinein. Relaxationsprozesse mit Frequenzen unterhalb weniger Hz lassen sich mit dem MRX-System detektieren. Die zu untersuchenden Zeitkonstanten hängen neben der Größe der Partikel auch von den nanorheologischen Eigenschaften der die Partikel umgebenden Matrix ab. Wie die Untersuchung an der 10%-igen wässrigen Gelatine-Lösung gezeigt hat, sind nanorheologische Untersuchungen nur so lange möglich, wie die Partikel nicht durch die Matrix immobilisiert werden. Wenn statt Brownscher Relaxation nur die Relaxation nach Néel beobachtet werden kann, sind Rückschlüsse auf die nanorheologischen Matrixeigenschaften nicht möglich.

Wenn die MNP in einem komplexen Medium suspendiert und einem größeren Magnetfeld ausgesetzt sind, können sich die Effekte dieser beiden Einflüsse überlagern und bei der Bestimmung der nanorheologischen Parameter zu falschen Werten führen. Durch eine ausreichend geringe Konzentration der Partikel und/oder parametrischen Messungen kann diese Problematik umgangen werden.

5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden magnetische Nanopartikel in verschiedenen Matrixmaterialien mit dynamischen magnetischen Messmethoden untersucht. Besonders eignen sich dafür MNP, die ausschließlich nach Brown relaxieren, da sich damit die Auswertung deutlich vereinfacht. Es konnte gezeigt werden, dass es für weniger komplexe Matrixmaterialien auch mit Mehrkernpartikeln möglich ist, die sowohl nach Brown und Néel relaxieren, rheologische Parameter zu ermitteln. Für Newtonsche Fluide wie Glycerin lässt sich die Viskosität sowohl mit Messungen der AC-Suszeptibilität als auch der Magnetrelaxometrie in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen gut bestimmen.

Bei der Magnetrelaxometrie besteht die Herausforderung, dass mit der effektiven Relaxationszeit nur ein Wert zur Verfügung steht, um nanorheologische Parameter zu bestimmen. Bei der Analyse der ACS-Spektren stehen mit Imaginär- und Realteil, charakteristischer Frequenz der Brown-Relaxation sowie Amplitude und Breite des Spektrums deutlich mehr Parameter zur Verfügung. Dadurch bietet sich für die Untersuchung komplexerer Medien, die nicht nur rein viskoses Verhalten zeigen, die AC-Suszeptometrie an.

Mit Hilfe des Voigt-Kelvin-Modells kann die Gelierung von Gelatine beschrieben werden. Es konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Spektren mit dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell und dem Modell nach Raikher ausgewertet werden können. Während mit beiden Modellen für die Viskosität sehr ähnliche Werte bestimmt werden konnten, unterschieden sich die Werte für das Schermodul. Das Modell nach Raikher lässt sich nicht analytisch lösen und ist dadurch deutlich aufwändiger zu berechnen. Zudem zeigt es Inkonsistenzen im Vergleich zu dem Standard-Debye-Modell. Während eine Viskositätsänderung zu einer Verschiebung der Spektren zu kleineren Frequenzen führt, verschiebt sich das Spektrum bei einer Änderung des Schermoduls zu größeren Frequenzen und zeigt sich auch durch sinkende Amplituden im Real- und Imaginärteil.

Ähnliche Änderungen im Spektrum sind auch bei größeren Amplituden des angelegten Magnetfeldes zu beobachten. Bei Untersuchungen von MNP in komplexen Medien bei größeren Magnetfeldern sind also die Einflüsse durch das größere Magnetfeld und durch die Matrixeigenschaften zu beachten.

Wenn man die Einflussgrößen voneinander trennen möchte, können parametrische Messungen, z. B. mit verschiedenen Amplituden des magnetischen Feldes, hilfreich sein.

Ein magnetoviskoser Effekt konnte hier bei keiner Messung beobachtet werden, da die verwendeten MNP-Konzentrationen dafür zu gering waren.

Bei den Untersuchungen der verschiedenen Medien hat sich gezeigt, dass auch sogenannte Modellsysteme wie Gelatine oder Polyethylenglykol eher heterogene Systeme sind und qualitativ reproduzierbare Ergebnisse liefern, jedoch keine exakte quantitative Wiederholung möglich ist. Gelatine besteht aus vielen verschiedenen Bestandteilen, wie z. B. Proteinen, und unterliegt als Naturprodukt Schwankungen in der Zusammensetzung. Zudem verhält sich auch dieselbe Probe bei jeder Untersuchung etwas anders, da der Prozess der Verschlaufung individuell abläuft. Handelsübliches Polyethylenglykol besteht in der Regel nicht nur aus den Ketten der angegebenen Länge, sondern einer Verteilung davon. Auch dies führt zu nicht vollumfänglich reproduzierbaren Messungen.

Dennoch sind diese Untersuchungen eine gute Voraussetzung für weiterführende Messungen in noch komplexeren Medien wie z. B. biologischem Material. Die Dynamik in bzw. die Wechselwirkung von MNP mit Zellen zu untersuchen und zu verstehen, ist für die Anwendung der MNP im diagnostischen und therapeutischen Bereich von enormer Bedeutung.

Für die nanorheologischen Untersuchungen können weitere Materialien von großem Interesse sein. Zum Beispiel hat das Polymer pNipam die interessante Eigenschaft, dass es mit steigender Temperatur sein Volumen verkleinert. Befinden sich magnetische Nanopartikel in pNipam-Kugeln kann die Volumenänderung direkt aus den Relaxationszeiten der MNP gefolgert werden. Erste Voruntersuchungen wurden dafür bereits durchgeführt.

Die Vorteile der nanorheologischen Messungen sind, dass nur wenig Material benötigt wird, bei geringer Konzentration der MNP der magnetoviskose Effekt vernachlässigt werden kann und die Probe mechanisch nicht beschädigt wird.

Anhang

Makrorheologische Vergleichsmessung

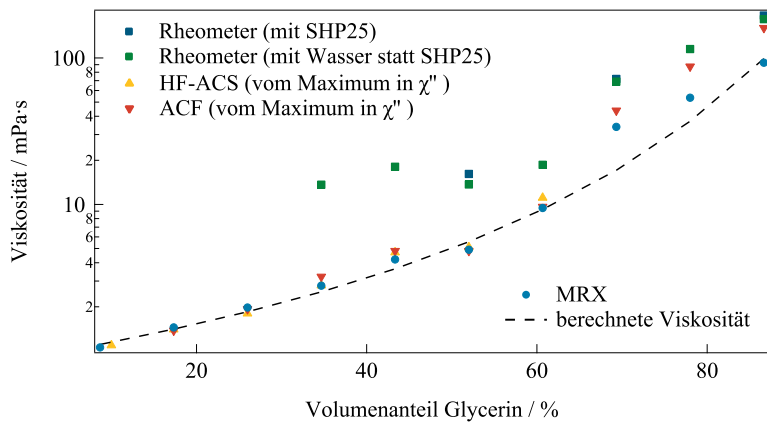


Abbildung 1: Vergleich der Viskositätsbestimmungen für die Wasser-Glycerin-Mischungen mit SHP25-Partikeln

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau magnetischer Nanopartikel, links: Einzelkernpartikel mit Funktionalisierung und Bindungspartnern (Sterne), rechts: Mehrkernpartikel	6
2.2	Magnetisierungskurven für ferromagnetisches (gelb), paramagnetisches (blau) und superparamagnetisches Material (rot)	7
2.3	Entstehung des Superparamagnetismus als Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C vom Kerndurchmesser d_{Kern} (nach [20])	8
2.4	Stoner-Wohlfarth-Partikel mit der Winkeldefinition	10
2.5	Die Relaxationszeiten τ_N , τ_B und τ_{eff} aufgetragen über den hydrodynamischen Durchmesser und in Abhängigkeit der Viskosität η . Es wird von $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s, einer Hüllendicke $d = 10$ nm, einer Anisotropieenergiedichte $K = 1 \cdot 10^4$ J/m ³ und einer Temperatur $T = 300$ K ausgegangen.	14
2.6	Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells zur Erläuterung des Newtonschen Gesetzes (nach [44])	18
2.7	Schematischer Aufbau der Messeinheit	22
2.8	Real- und Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität aufgetragen über $\omega\tau$	26
2.9	Das Anregungssignal des MRX ist in Grün dargestellt, das Nettomoment der Probe in Rot und das detektierte Signal der Fluxgate-Sensoren in Blau	30
2.10	Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Debye-Maxwell-Modell (a) $G = 100$ Pa, η variierend zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variierend zwischen 0 Pa und 10^8 Pa	34
2.11	Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell (a) $G = 1$ Pa, η variierend zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variierend zwischen 0 Pa und 100 Pa	35
2.12	Simulierte AC-Suszeptibilitätsspektren (Realteil: durchgezogene Linien, Imaginärteil: gestrichelte Linien) basierend auf dem Raikher-Modell (a) $G = 0,1$ Pa, η variierend zwischen $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (b) $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und G variierend zwischen $0,04$ Pa und 50 Pa	38

2.13	Vergleich der simulierten ACS-Spektren basierend auf DiMarzio Bishop (DiM. B.), dem Debye-Modell (Debye, für $G = 0$ Pa), dem Debye-Voigt-Kelvin-Modell (mod. Deb.), dem Modell nach Tschöpe (Modell T.) und dem Raikher-Modell (R. bzw. Raikher) für (a) $G = 0$ Pa (bzw. $G = 0,04$ Pa für das Raikher-Modell) und für (b) $G = 50$ Pa	39
3.1	Schematische Darstellung vom ACS-Aufbau (nach [87]) . . .	42
3.2	Fotografien der Spulensysteme der ACS-Systeme	42
3.3	Fotografie des RMF mit den Kapazitätsbänken, dem Spulenaufbau und der Softwaredarstellung (von links nach rechts) .	44
3.4	Skizze des Fluxgates und mögliche Positionen der Nanopartikel	45
3.5	Fotografien der Spulensysteme der MRX-Systeme	46
4.1	Imaginärteile der AC-Suszeptibilitäten, gemessen an den Nickel-Nanostäben, aufgetragen über der Frequenz für verschiedene AC-Magnetfeldamplituden. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.	54
4.2	Extrahierte charakteristische Frequenzen bzw. Maxima der Imaginärteile und arithmetische Mittelwerte sowie die entsprechenden Fitkurven (a) bis zu 1,2 mT und (b) bis zu 5 mT. Zum Vergleich zeigen die gestrichelten Linien die theoretisch berechneten Kurven für die Fits der Datenpunkte bis 1,2 mT (gültiger Bereich der Modellfunktionen).	55
4.3	Real- (gestrichelt) und Imaginärteile (durchgezogene Linien) der AC-Suszeptibilität aufgetragen über der Frequenz für eine AC-Amplitude von 0,2 mT und verschiedene Größen des angelegten DC-Feldes senkrecht zum AC-Feld, gemessen an Nickel-Nanostäben. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits. . . .	57
4.4	Extrahierte charakteristische Frequenzen der ACS-Messungen (0,2 mT) an Nickel-Nanostäben mit senkrechtem DC-Feld, gemessen im ACF. Die gestrichelte Kurve ist berechnet nach Gleichung 2.23, die Fit-Parameter stammen von den Messungen mit großer AC-Amplitude (s. Tabelle 4.1).	57
4.5	Imaginärteile der ACS-Spektren der SHP25-Probe für Amplituden des magnetischen Feldes von 0,2 – 5,0 mT. Mit den Punkten werden die Messwerte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.	58
4.6	Positionen der Maxima der Imaginärteile der ACS-Spektren der SHP25-Probe aufgetragen über den Amplituden des magnetischen Feldes. Fits mit Gl. 2.19 von 0,2 mT bis 0,4 mT (rot) und von 2,0 mT bis 5,0 mT (blau)	59
4.7	Berechnetes magnetisches Moment über der Amplitude des magnetischen Feldes für die SHP25-Partikel	60

4.8	Imaginärteile der ACS-Spektren für SHP25-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen, normiert auf χ_0 , aufgetragen über der Frequenz. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.	61
4.9	MRX-Relaxationskurven für SHP25-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen	62
4.10	Vergleich der Viskositätsbestimmungen für die Wasser-Glycerin-Mischungen mit SHP25-Partikeln	63
4.11	Imaginärteile der ACS-Spektren für FSXL-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Fits mit dem generalisierten Debye-Modell.	64
4.12	Aus den ACS-Messungen an den FSXL-Proben extrahierte Viskositätswerte im Vergleich zu den berechneten Werten nach Cheng	65
4.13	Imaginärteile der ACS-Spektren für PMRXP-Partikel in verschiedenen Wasser-Glycerin-Mischungen. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Fits des generalisierten Debye-Modells.	65
4.14	Imaginärteile der ACS-Spektren für Nickel-Nanostäbe in 35 k PEG für verschiedene Amplituden des magnetischen Wechselfeldes, aufgetragen über der Frequenz. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Linien zeigen die Verläufe der Havriliak-Negami-Fits.	67
4.15	Aus den Positionen der Maxima bestimmte charakteristische Frequenzen von den Proben mit 35 k und 300 k PEG und die resultierenden Fitkurven und ihre Ergebnisse für bis zu 1,4 mT bzw. 5 mT	68
4.16	Aus den Positionen der Maxima bestimmte charakteristische Frequenzen der ACS-Messungen (0,2 mT) mit senkrecht überlagertem statischen Feld von den Proben mit PEG 35 k und 300 k sowie die resultierenden Fitkurven und ihre Ergebnisse	68
4.17	Phase der ACS-Messungen an den PEG-Proben aufgetragen über der Frequenz	69
4.18	Imaginärteile der ACS-Spektren über der Frequenz für die Probe mit einem Massenanteil von 2,5 % Gelatine	71
4.19	Imaginär- (a) und Realteile (b) der ACS-Spektren über der Frequenz für die Probe mit einem Massenanteil von 5 % Gelatine	72
4.20	Viskosität η und Schermodul G der Proben mit 2,5 m% und 5 m% Gelatine aufgetragen über der Zeit	73
4.21	Viskosität (gefüllte Symbole) und Schermodul (unausgefüllte Symbole) bestimmt über das Raikher-Modell und das modifizierte Debye-Modell für die Probe mit einem Massenanteil von 2,5 % Gelatine	74
4.22	MRX-Messung und -Simulation für die Probe mit 2,5 m% Gelatine	75
4.23	MRX-Messungen für die Proben mit 7,5 m% und 10 m% Gelatine	76

1	Vergleich der Viskositätsbestimmungen für die Wasser-Glycerin-Mischungen mit SHP25-Partikeln	81
---	--------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der Messparameter für das niederfrequente und das hochfrequente ACS-System	43
4.1	Vergleich der magnetischen Momente m , der Brownschen Relaxationszeit $\tau_{B,0}$ und der Residualquadratsumme RSS	56
4.2	Vergleich der Brownschen Relaxationszeiten τ_B im Wechsel- feld und mit überlagertem statischem Feld ($\tau_{B,\text{senkr}}$) sowie den daraus erhaltenen Viskositäten (η , η_{senkr}) und der makrorheo- logisch gemessenen Viskosität η_{rheo} für destilliertes Wasser und den Lösungen mit 35 k und 300 k PEG	69
4.3	Die verwendeten Parameter (extrahiert aus den ACS-Messungen) Viskosität η , deren Standardabweichung σ_η und das Schermo- dul G für die Simulation der MRX-Kurven	75

Literaturverzeichnis

- [1] S. Odenbach, „Ferrofluids“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 18, Nr. 38, 2006 (Seite 1).
- [2] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M. F. Casula, L. Gutiérrez, M. P. Morales, I. B. Böhm, J. T. Heverhagen, D. Prosperi und W. J. Parak, „Biological applications of magnetic nanoparticles“, *Chemical Society Reviews*, Jg. 41, Nr. 11, S. 4306–4334, 2012 (Seite 1).
- [3] B. Gleich und J. Weizenecker, „Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles“, *Nature*, Jg. 435, Nr. 7046, S. 1214–1217, 2005 (Seite 1).
- [4] S. Dutz und R. Hergt, „Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy“, *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*, Jg. 29, Nr. 8, S. 790–800, 2013 (Seite 1).
- [5] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones und J. Dobson, „Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 36, Nr. 13, R167–R181, 2003 (Seiten 1, 8–9).
- [6] E. Roeben, L. Roeder, S. Teusch, M. Effertz, U. K. Deiters und A. M. Schmidt, „Magnetic particle nanorheology“, *Colloid and Polymer Science*, Jg. 292, Nr. 8, S. 2013–2023, 2014 (Seiten 1–2, 23, 32, 34, 49, 76).
- [7] S. Draack, N. Lucht, H. Remmer, M. Martens, B. Fischer, M. Schilling, F. Ludwig und T. Viereck, „Multiparametric Magnetic Particle Spectroscopy of CoFe₂O₄ Nanoparticles in Viscous Media“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 123, Nr. 11, S. 6787–6801, 2019 (Seiten 1, 66).
- [8] R. Weeber, M. Hermes, A. M. Schmidt und C. Holm, „Polymer architecture of magnetic gels: a review“, *Journal of physics. Condensed matter : An Institute of Physics journal*, Jg. 30, Nr. 6, S. 1–26, 2018 (Seite 1).
- [9] M. Zrinyi, L. Barsi und A. Büki, „Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium“, *Polymer Gels and Networks*, Jg. 5, Nr. 5, S. 415–427, 1997 (Seite 1).

- [10] T. Sriviriyakul, S. Bogren, V. Schaller, C. Jonasson, J. Blomgren, F. Ahrentorp, P. Lopez-Sanchez, M. Berta, C. Grüttner, L. Zeng, M. Stading und C. Johansson, „Nanorheological studies of xanthan/water solutions using magnetic nanoparticles“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 473, S. 268–271, 2019 (Seiten 2, 76).
- [11] A. Tschöpe, K. Birster, B. Trapp, P. Bender und R. Birringer, „Nanoscale rheometry of viscoelastic soft matter by oscillating field magneto-optical transmission using ferromagnetic nanorod colloidal probes“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 116, Nr. 18, S. 184305-1–184305-10, 2014 (Seiten 2, 37, 70, 72, 76).
- [12] H. Remmer, J. Dieckhoff, A. Tschöpe, E. Roeben, A. M. Schmidt und F. Ludwig, „Dynamics of CoFe₂O₄ Single-Core Nanoparticles in Viscoelastic Media“, *Physics Procedia*, Jg. 75, S. 1150–1157, 2015 (Seiten 2, 73–74, 76).
- [13] H. Remmer, E. Roeben, A. M. Schmidt, M. Schilling und F. Ludwig, „Dynamics of magnetic nanoparticles in viscoelastic media“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 427, S. 331–335, 2017 (Seiten 2, 23, 73, 76).
- [14] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*. Mineola, NW: Dover Publications, 1997 (Seite 5).
- [15] R. Kötitz, W. Weitschies, L. Trahms, W. Brewer und W. Semmler, „Determination of the binding reaction between avidin and biotin by relaxation measurements of magnetic nanoparticles“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 194, Nr. 1-3, S. 62–68, 1999 (Seite 5).
- [16] E. Heim, F. Ludwig und M. Schilling, „Binding assays with streptavidin-functionalized superparamagnetic nanoparticles and biotinylated analytes using fluxgate magnetorelaxometry“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 321, Nr. 10, S. 1628–1631, 2009 (Seiten 5, 31).
- [17] J. Dieckhoff, M. Schilling und F. Ludwig, „Magnetic marker based homogeneous bioassays utilizing rotating magnetic fields“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 115, Nr. 17, 17B304-1–17B304-3, 2014 (Seite 5).
- [18] H. Remmer, J. Dieckhoff, M. Schilling und F. Ludwig, „Suitability of magnetic single- and multi-core nanoparticles to detect protein binding with dynamic magnetic measurement techniques“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 380, S. 236–240, 2015 (Seite 5).
- [19] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*. New York und Piscataway, New Jersey: IEEE Press und IEEE Xplore, 2001 (Seite 7).
- [20] E. F. Kneller und F. E. Luborsky, „Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 34, Nr. 3, S. 656–658, 1963 (Seite 8).

- [21] L. Néel, „Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites“, *Ann. de Géophysique*, Jg. 5, S. 99–109, 1949 (Seite 8).
- [22] L. Néel, „Some theoretical aspects of rock-magnetism“, *Advances in Physics*, Jg. 4, Nr. 14, S. 191–243, 1955 (Seite 8).
- [23] W. F. Brown, „Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle“, *Physical Review*, Jg. 130, Nr. 5, S. 1677–1686, 1963 (Seiten 8, 11–13).
- [24] R. J. Deissler, Y. Wu und M. A. Martens, „Dependence of Brownian and Néel relaxation times on magnetic field strength“, *Medical physics*, Jg. 41, Nr. 1, S. 012301-1–012301-12, 2014 (Seiten 9, 15).
- [25] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, „A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Jg. 240, Nr. 826, S. 599–642, 1948 (Seiten 10–11).
- [26] R. W. Chantrell, S. R. Hoon und B. K. Tanner, „Time-dependent magnetization in fine-particle ferromagnetic systems“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 38, Nr. 2, S. 133–141, 1983 (Seiten 10, 15).
- [27] F. Ludwig, E. Heim und M. Schilling, „Characterization of superparamagnetic nanoparticles by analyzing the magnetization and relaxation dynamics using fluxgate magnetometers“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 101, Nr. 11, S. 113909-1–113909-10, 2007 (Seite 10).
- [28] K. M. Krishnan, *Fundamentals and applications of magnetic materials*, First edition. Oxford: Oxford University Press, 2016 (Seiten 10–12, 25).
- [29] W. T. Coffey, P. J. Cregg und Y. U. P. Kalmykov, „On the Theory of Debye and Néel Relaxation of Single Domain Ferromagnetic Particles“, in *Advances in chemical physics*, Bd. 70, New York: J. Wiley, 1993, S. 263–464 (Seiten 11–13).
- [30] A. Aharoni, „Effect of a Magnetic Field on the Superparamagnetic Relaxation Time“, *Physical Review*, Jg. 177, Nr. 2, S. 793–796, 1969 (Seiten 11, 13).
- [31] M. I. Shliomis, „Magnetic fluids“, *Soviet Physics Uspekhi*, Jg. 17, Nr. 2, S. 153–169, 1974 (Seiten 11, 13).
- [32] J. L. Dormann, D. Fiorani und E. Tronc, „Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems“, in *Advances in chemical physics*, Bd. 228, New York: J. Wiley, 1997, S. 283–494 (Seiten 11, 13).
- [33] P. C. Fannin und S. W. Charles, „On the calculation of the Neel relaxation time in uniaxial single-domain ferromagnetic particles“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 27, Nr. 2, S. 185–188, (Seiten 12–13).

- [34] J. Dieckhoff, D. Eberbeck, M. Schilling und F. Ludwig, „Magnetic-field dependence of Brownian and Néel relaxation times“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 119, Nr. 4, S. 043903-1–043903-8, 2016 (Seiten 12, 15–16, 54, 58).
- [35] M. I. Shliomis und V. I. Stepanov, „Theory of the Dynamic Susceptibility of Magnetic Fluids“, in *Advances in chemical physics*, Bd. 17, New York, NY: Wiley, 1994, S. 1–30 (Seiten 14, 26).
- [36] M. A. Martsenyuk, Y. L. Raikher und M. I. Shliomis, „On the kinetics of magnetization of suspensions of ferromagnetic particles“, *Soviet Physics JETP*, Jg. 38, Nr. 2, S. 413–416, 1974 (Seiten 15, 17).
- [37] Y. L. Raikher und M. I. Shliomis, „The Effective Field Method in the Orientational Kinetics of Magnetic Fluids and Liquid Crystals“, in *Advances in chemical physics*, Bd. 38, New York, NY: Wiley, 1994, S. 595–751 (Seite 15).
- [38] T. Yoshida und K. Enpuku, „Simulation and Quantitative Clarification of AC Susceptibility of Magnetic Fluid in Nonlinear Brownian Relaxation Region“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Jg. 48, Nr. 12, S. 127002-1–127002-7, 2009 (Seiten 15–16, 54).
- [39] F. Ludwig, D. Eberbeck, N. Löwa, U. Steinhoff, T. Wawrzik, M. Schilling und L. Trahms, „Characterization of magnetic nanoparticle systems with respect to their magnetic particle imaging performance“, *Biomedizinische Technik. Biomedical engineering*, Jg. 58, Nr. 6, S. 535–545, 2013 (Seiten 15, 55).
- [40] M. Gratz und A. Tschöpe, „Optical transmission versus ac magnetization measurements for monitoring colloidal Ni nanorod rotational dynamics“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 50, Nr. 1, S. 1–11, 2016 (Seite 16).
- [41] H. Remmer, M. Gratz, A. Tschöpe und F. Ludwig, „Magnetic Field Dependence of Ni Nanorod Brownian Relaxation“, *IEEE Transactions on Magnetism*, Jg. 53, Nr. 11, S. 1–4, 2017 (Seiten 16, 50, 54, 56).
- [42] J. Fock, C. Balceris, R. Costo, L. Zeng, F. Ludwig und M. F. Hansen, „Field-dependent dynamic responses from dilute magnetic nanoparticle dispersions“, *Nanoscale*, Jg. 10, Nr. 4, S. 2052–2066, 2018 (Seiten 16, 28–29).
- [43] W. J. Bartz, *Viskosität und Fließverhalten: Glossary*, Ser. Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik. Renningen-Malmsheim: expert-Verl., 1994, Bd. 7 (Seite 18).
- [44] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 4. Aufl., Ser. Farbe und Lack Edition. Hannover: Vincentz Network, 2012 (Seiten 18–22).
- [45] V. V. Rusakov, Y. L. Raikher und R. Perzynski, „Brownian Motion in the Fluids with Complex Rheology“, *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, Jg. 10, Nr. 4, S. 1–43, 2015 (Seite 20).

- [46] F. C. MacKintosh und C. F. Schmidt, „Microrheology“, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Jg. 4, Nr. 4, S. 300–307, 1999 (Seite 22).
- [47] A. Mukhopadhyay und S. Granick, „Micro- and nanorheology“, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Jg. 6, Nr. 5-6, S. 423–429, 2001 (Seite 22).
- [48] T. A. Waigh, „Microrheology of complex fluids“, *Reports on Progress in Physics*, Jg. 68, Nr. 3, S. 685–742, 2005 (Seite 22).
- [49] L. G. Wilson, A. W. Harrison, A. B. Schofield, J. Arlt und W. C. K. Poon, „Passive and active microrheology of hard-sphere colloids“, *The journal of physical chemistry. B*, Jg. 113, Nr. 12, S. 3806–3812, 2009 (Seite 22).
- [50] T. G. Mason und D. A. Weitz, „Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids“, *Physical review letters*, Jg. 74, Nr. 7, S. 1250–1253, 1995 (Seite 23).
- [51] F. Scheffold und P. Schurtenberger, „Light Scattering Probes of Viscoelastic Fluids and Solids“, *Soft Materials*, Jg. 1, Nr. 2, S. 139–165, 2003 (Seite 23).
- [52] S. Inoue, *Video Microscopy*. New York, NY: Springer, 2013 (Seite 23).
- [53] J. C. Crocker und D. G. Grier, „Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies“, *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 179, Nr. 1, S. 298–310, 1996 (Seite 23).
- [54] R. Holyst, A. Bielejewska, J. Szymański, A. Wilk, A. Patkowski, J. Gapiński, A. Zywockiński, T. Kalwarczyk, E. Kalwarczyk, M. Tabaka, N. Ziebac und S. A. Wieczorek, „Scaling form of viscosity at all length-scales in poly(ethylene glycol) solutions studied by fluorescence correlation spectroscopy and capillary electrophoresis“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 11, Nr. 40, S. 9025–9032, 2009 (Seite 23).
- [55] S. Rathgeber, H.-J. Beauvisage, H. Chevreau, N. Willenbacher und C. Oelschlaeger, „Microrheology with fluorescence correlation spectroscopy“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 25, Nr. 11, S. 6368–6376, 2009 (Seite 23).
- [56] N. Ahmed, D. F. Nino und V. T. Moy, „Measurement of solution viscosity by atomic force microscopy“, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 72, Nr. 6, S. 2731–2734, 2001 (Seite 23).
- [57] M. Radmacher, M. Fritz, C. M. Kacher, J. P. Cleveland und P. K. Hansma, „Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope“, *Biophysical Journal*, Jg. 70, Nr. 1, S. 556–567, 1996 (Seite 23).
- [58] D. Preece, R. Warren, R. M. L. Evans, G. M. Gibson, M. J. Padgett, J. M. Cooper und M. Tassieri, „Optical tweezers: wideband microrheology“, *Journal of Optics*, Jg. 13, Nr. 4, S. 1–6, 2011 (Seite 23).

- [59] M. Tassieri, G. M. Gibson, R. M. L. Evans, A. M. Yao, R. Warren, M. J. Padgett und J. M. Cooper, „Measuring storage and loss moduli using optical tweezers: broadband microrheology“, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, Jg. 81, Nr. 2, S. 026308-1–026308-5, 2010 (Seite 23).
- [60] A. R. Bausch, W. Möller und E. Sackmann, „Measurement of Local Viscoelasticity and Forces in Living Cells by Magnetic Tweezers“, *Biophysical Journal*, Jg. 76, Nr. 1, S. 573–579, 1999 (Seite 23).
- [61] C. Barrera, V. Florián-Algarin, A. Acevedo und C. Rinaldi, „Monitoring gelation using magnetic nanoparticles“, *Soft Matter*, Jg. 6, Nr. 15, S. 3662–3668, 2010 (Seite 23).
- [62] P.-G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1979 (Seite 23).
- [63] D. Langevin und F. Rondelez, „Sedimentation of large colloidal particles through semidilute polymer solutions“, *Polymer*, Jg. 19, Nr. 8, S. 875–882, 1978 (Seite 23).
- [64] A. Michelman-Ribeiro, F. Horkay, R. Nossal und H. Boukari, „Probe diffusion in aqueous poly(vinyl alcohol) solutions studied by fluorescence correlation spectroscopy“, *Biomacromolecules*, Jg. 8, Nr. 5, S. 1595–1600, 2007 (Seite 23).
- [65] J. P. McTague, „Magnetoviscosity of Magnetic Colloids“, *The Journal of chemical physics*, Jg. 51, Nr. 1, S. 133–136, 1969 (Seite 23).
- [66] C. Abel-Keilhack, *Magnetische Flüssigkeiten als Medium in hydrostatischen Lagern*, Ser. Schriftenreihe des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig. Essen: Vulkan-Verl., 2004 (Seite 23).
- [67] M. I. Shliomis, „Effective Viscosity of Magnetic Suspensions“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Jg. 34, Nr. 6, S. 1291–1294, 1972 (Seite 23).
- [68] S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, Ser. Lecture Notes in Physics. Berlin und Heidelberg: Springer, 2002, Bd. 71 (Seite 23).
- [69] S.-H. Chung, A. Hoffmann, K. Guslienko, S. D. Bader, C. Liu, B. Kay, L. Makowski und L. Chen, „Biological sensing with magnetic nanoparticles using Brownian relaxation (invited)“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 97, Nr. 10, 10R101-1–10R101-5, 2005 (Seite 25).
- [70] F. Ludwig, U. Häfeli, W. Schütt und M. Zborowski, „Characterization of Magnetic Core-Shell Nanoparticle Suspensions Using AC Susceptibility for Frequencies up to 1 MHz“, Ser. AIP Conference Proceedings, Bd. 1311, AIP, 2010, S. 249–254 (Seite 25).
- [71] F. Ludwig, C. Balceris, C. Jonasson und C. Johansson, „Analysis of AC Susceptibility Spectra for the Characterization of Magnetic Nanoparticles“, *IEEE Transactions on Magnetics*, Jg. 53, Nr. 11, S. 1–4, 2017 (Seiten 25, 27–28).

- [72] M. I. Shliomis und V. I. Stepanov, „Frequency dependence and long time relaxation of the susceptibility of the magnetic fluids“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 122, Nr. 1, S. 176–181, 1993 (Seite 27).
- [73] P. Svedlindh, T. Jonsson und J. L. García-Palacios, „Intra-potential-well contribution to the AC susceptibility of a noninteracting nano-sized magnetic particle system“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 169, Nr. 3, S. 323–334, 1997 (Seite 27).
- [74] F. Ludwig, C. Balceris und C. Johansson, „The Anisotropy of the AC Susceptibility of Immobilized Magnetic Nanoparticles—the Influence of Intra-Potential-Well Contribution on the AC Susceptibility Spectrum“, *IEEE Transactions on Magnetics*, Jg. 53, Nr. 11, S. 1–4, 2017 (Seite 27).
- [75] S. Havriliak und S. Negami, „A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers“, *Polymer*, Jg. 8, S. 161–210, 1967 (Seite 29).
- [76] F. Ludwig, E. Heim, S. Mäuselein, D. Eberbeck und M. Schilling, „Magnetorelaxometry of magnetic nanoparticles with fluxgate magnetometers for the analysis of biological targets“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 293, Nr. 1, S. 690–695, 2005 (Seite 30).
- [77] D. V. Berkov und R. Kötz, „Irreversible relaxation behaviour of a general class of magnetic systems“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 8, Nr. 9, S. 1257–1266, 1996 (Seite 30).
- [78] D. Eberbeck, S. Hartwig, U. Steinhoff und L. Trahms, „Description of the magnetisation decay in ferrofluids with a narrow particle size distribution“, *Magnetohydrodynamics*, Jg. 39, Nr. 1, S. 77–83, 2003 (Seite 31).
- [79] D. Eberbeck, F. Wiekhorst, U. Steinhoff und L. Trahms, „Aggregation behaviour of magnetic nanoparticle suspensions investigated by magnetorelaxometry“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 18, Nr. 38, S2829–S2846, 2006 (Seite 31).
- [80] E. A. Heim, *Fluxgate-Magnetrelaxometrie magnetischer Nanopartikel in der Bioanalytik*, Ser. Berichte aus dem Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig. Berlin: Mensch-und-Buch-Verl., 2009, Bd. 31 (Seiten 31, 46–47).
- [81] E. A. DiMarzio und M. Bishop, „Connection between the macroscopic electric and mechanical susceptibilities“, *The Journal of chemical physics*, Jg. 60, Nr. 10, S. 3802–3811, 1974 (Seite 35).
- [82] Y. L. Raikher, V. V. Rusakov, W. T. Coffey und Y. P. Kalmykov, „Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment“, *Physical Review E*, Jg. 63, Nr. 3, S. 031402-1–031402-10, 2001 (Seiten 36–37, 39, 74).

- [83] V. V. Rusakov und Y. L. Raikher, „Orientational Brownian motion in a viscoelastic medium“, *Colloid Journal*, Jg. 79, Nr. 2, S. 264–269, 2017 (Seiten 37, 39, 73).
- [84] Y. L. Raikher und V. V. Rusakov, „Theory of Brownian motion in a Jeffreys fluid“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Jg. 111, Nr. 5, S. 883–889, 2010 (Seite 39).
- [85] Y. L. Raikher, V. V. Rusakov und R. Perzynski, „Brownian motion in a viscoelastic medium modelled by a Jeffreys fluid“, *Soft Matter*, Jg. 9, Nr. 45, S. 10 857–10 865, 2013 (Seite 39).
- [86] V. V. Rusakov und Y. L. Raikher, „Magnetic response of a viscoelastic ferrodispersion: From a nearly Newtonian ferrofluid to a Jeffreys ferrogel“, *The Journal of chemical physics*, Jg. 147, Nr. 12, S. 124903-1–124903-9, 2017 (Seite 39).
- [87] A. Guillaume, „AC-Suszeptibilitätsmessung an magnetischen Nanoteilchen im Frequenzbereich bis 1 MHz“, Diplomarbeit, Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, 2009 (Seiten 42–43).
- [88] V. Saitow, „Verbesserter AC-Suszeptibilitätsmessplatz für den Frequenzbereich 10 Hz bis 10 kHz“, Bachelorarbeit, Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, 2014 (Seiten 42–43).
- [89] J. H. Dieckhoff, „Messaufbau zur Untersuchung magnetischer Nanopartikel im rotierenden Magnetfeld“, Diplomarbeit, Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, 2011 (Seiten 43, 45).
- [90] J. H. Dieckhoff, *Magnetic nanoparticles in rotating magnetic fields*, Ser. Berichte aus dem Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig. Berlin: Mensch-und-Buch-Verl., 2015, Bd. 52 (Seiten 43, 45).
- [91] S. Mäuselein, „Aufbau eines Messsystems zur magnetischen Relaxationsmessung für die Bioanalytik mit Fluxgate- und SQUID-Magnetometern“, Diplomarbeit, Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, 2004 (Seite 46).
- [92] F. Ludwig, S. Mäuselein, E. Heim und M. Schilling, „Magnetorelaxometry of magnetic nanoparticles in magnetically unshielded environment utilizing a differential fluxgate arrangement“, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 76, Nr. 10, S. 106102-1–106102-3, 2005 (Seite 47).
- [93] M. Rickers, „Probenbeheiztes Magnetrelaxometer zur Charakterisierung magnetischer Nanopartikel“, Masterarbeit, Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, 2012 (Seite 47).
- [94] J. Landers, S. Salamon, H. Remmer, F. Ludwig und H. Wende, „In-Field Orientation and -Dynamics of Ferrofluids Studied by Mössbauer Spectroscopy“, *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 11, Nr. 3, S. 3160–3168, 2018 (Seiten 48, 56, 60).

- [95] F. Ludwig, T. Wawrzik, T. Yoshida, N. Gehrke, A. Briel, D. Eberbeck und M. Schilling, „Optimization of Magnetic Nanoparticles for Magnetic Particle Imaging“, *IEEE Transactions on Magnetics*, Jg. 48, Nr. 11, S. 3780–3783, 2012 (Seite 49).
- [96] P. Bender, J. Fock, M. F. Hansen, L. K. Bogart, P. Southern, F. Ludwig, F. Wiekhorst, W. Szczerba, L. J. Zeng, D. Heinke, N. Gehrke, M. T. F. Díaz, D. González-Alonso, J. I. Espeso, J. R. Fernández und C. Johansson, „Influence of clustering on the magnetic properties and hyperthermia performance of iron oxide nanoparticles“, *Nanotechnology*, Jg. 29, Nr. 42, S. 1–12, 2018 (Seite 49).
- [97] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang und G. Li, „Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles“, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 126, Nr. 1, S. 273–279, 2004 (Seite 49).
- [98] Q. Dai, M. Lam, S. Swanson, R.-H. R. Yu, D. J. Milliron, T. Topuria, P.-O. Jubert und A. Nelson, „Monodisperse cobalt ferrite nanomagnets with uniform silica coatings“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 26, Nr. 22, S. 17 546–17 551, 2010 (Seite 49).
- [99] P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, „Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 323, Nr. 15, S. 2055–2063, 2011 (Seite 49).
- [100] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li und U. Gösele, „Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition“, *Advanced Materials*, Jg. 12, Nr. 8, S. 582–586, 2000 (Seite 49).
- [101] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Yong-Xian Fan und G. Q. Lu, „Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals“, *Chemical Society Reviews*, Jg. 37, Nr. 3, S. 527–549, 2008 (Seite 50).
- [102] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi und C. Della Pina, „Von Glycerin zu höherwertigen Produkten“, *Angewandte Chemie*, Jg. 119, Nr. 24, S. 4516–4522, 2007 (Seite 50).
- [103] N.-S. Cheng, „Formula for the Viscosity of a Glycerol–Water Mixture“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 47, Nr. 9, S. 3285–3288, 2008 (Seiten 50, 62–64).
- [104] R. C. Rowe, Hrsg., *Handbook of pharmaceutical excipients*, 6. ed. London: APhA (PhP) Pharmaceutical Press, 2009 (Seite 50).
- [105] V. Normand, S. Muller, J.-C. Ravey und A. Parker, „Gelation Kinetics of Gelatin: A Master Curve and Network Modeling“, *Macromolecules*, Jg. 33, Nr. 3, S. 1063–1071, 2000 (Seiten 51, 72–73).
- [106] V. Schaller, G. Wahnström, A. Sanz-Velasco, S. Gustafsson, E. Olsson, P. Enoksson und C. Johansson, „Effective magnetic moment of magnetic multicore nanoparticles“, *Physical Review B*, Jg. 80, Nr. 9, 2009 (Seite 58).

- [107] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio und S. Bégin-Colin, „Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals“, *Nanoscale*, Jg. 3, Nr. 1, S. 225–232, 2011 (Seite 60).
- [108] A. G. Roca, J. F. Marco, M. d. P. Morales und C. J. Serna, „Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 111, Nr. 50, S. 18 577–18 584, 2007 (Seite 60).
- [109] M. Hess, M. Gratz, H. Remmer, S. Webers, J. Landers, D. Borin, F. Ludwig, H. Wende, S. Odenbach, A. Tschöpe und A. M. Schmidt, „Scale-dependent particle diffusivity and apparent viscosity in polymer solutions as probed by dynamic magnetic nanorheology“, *Soft Matter*, eingereicht, 2019 (Seite 70).
- [110] A. Weidner, C. Gräfe, M. von der Lühse, H. Remmer, J. H. Clement, D. Eberbeck, F. Ludwig, R. Müller, F. H. Schacher und S. Dutz, „Preparation of Core-Shell Hybrid Materials by Producing a Protein Corona Around Magnetic Nanoparticles“, *Nanoscale research letters*, Jg. 10, Nr. 1, S. 1–11, 2015 (Seite 70).

Eigene Publikationen

S. Draack, N. Lucht, H. Remmer, M. Martens, B. Fischer, M. Schilling, F. Ludwig und T. Viereck, „Multiparametric Magnetic Particle Spectroscopy of CoFe₂O₄ Nanoparticles in Viscous Media“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 123, Nr. 11, S. 6787–6801, 2019.

M. Hess, M. Gratz, H. Remmer, S. Webers, J. Landers, D. Borin, F. Ludwig, H. Wende, S. Odenbach, A. Tschöpe und A. M. Schmidt, „Scale-dependent particle diffusivity and apparent viscosity in polymer solutions as probed by dynamic magnetic nanorheology“, *Soft Matter*, eingereicht, 2019.

A. Lak, M. Cassani, B. T. Mai, N. Winckelmans, D. Cabrera, E. Sadrollahi, S. Marras, H. Remmer, S. Fiorito, L. Cremades-Jimeno, F. J. Litterst, F. Ludwig, L. Manna, F. J. Teran, S. Bals und T. Pellegrino, „Fe²⁺ Deficiencies, FeO Subdomains, and Structural Defects Favor Magnetic Hyperthermia Performance of Iron Oxide Nanocubes into Intracellular Environment“, *Nano letters*, Jg. 18, Nr. 11, S. 6856–6866, 2018.

J. Landers, S. Salamon, H. Remmer, F. Ludwig und H. Wende, „In-Field Orientation and -Dynamics of Ferrofluids Studied by Mössbauer Spectroscopy“, *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 11, Nr. 3, S. 3160–3168, 2018.

H. Remmer, M. Gratz, A. Tschöpe und F. Ludwig, „Magnetic Field Dependence of Ni Nanorod Brownian Relaxation“, *IEEE Transactions on Magnetism*, Jg. 53, Nr. 11, S. 1–4, 2017.

H. Remmer, E. Roeben, A. M. Schmidt, M. Schilling und F. Ludwig, „Dynamics of magnetic nanoparticles in viscoelastic media“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 427, S. 331–335, 2017.

D. Heinke, N. Gehrke, D. Schmidt, U. Steinhoff, T. Viereck, H. Remmer, F. Ludwig, M. Pósfai und A. Briel, „Diffusion-Controlled Synthesis of Magnetic Nanoparticles“, *International Journal on Magnetic Particle Imaging*, Jg. 2, Nr. 1, S. 1–4, 2016.

J. Landers, S. Salamon, H. Remmer, F. Ludwig und H. Wende, „Simultaneous Study of Brownian and Néel Relaxation Phenomena in Ferrofluids by Mössbauer Spectroscopy“, *Nano letters*, Jg. 16, Nr. 2, S. 1150–1155, 2016.

J. Dieckhoff, S. Schrittwieser, J. Schotter, H. Remmer, M. Schilling und F. Ludwig, „Single-core magnetic markers in rotating magnetic field based homogeneous bioassays and the law of mass action“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 380, S. 205–208, 2015.

H. Remmer, J. Dieckhoff, M. Schilling und F. Ludwig, „Suitability of magnetic single- and multi-core nanoparticles to detect protein binding with dynamic magnetic measurement techniques“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 380, S. 236–240, 2015.

H. Remmer, J. Dieckhoff, A. Tschöpe, E. Roeben, A. M. Schmidt und F. Ludwig, „Dynamics of CoFe₂O₄ Single-Core Nanoparticles in Viscoelastic Media“, *Physics Procedia*, Jg. 75, S. 1150–1157, 2015.

A. Weidner, C. Gräfe, M. von der Lühse, H. Remmer, J. H. Clement, D. Eberbeck, F. Ludwig, R. Müller, F. H. Schacher und S. Dutz, „Preparation of Core-Shell Hybrid Materials by Producing a Protein Corona Around Magnetic Nanoparticles“, *Nanoscale research letters*, Jg. 10, Nr. 1, S. 1–11, 2015.

F. Ludwig, H. Remmer, C. Kuhlmann, T. Wawrzik, H. Arami, R. M. Ferguson und K. M. Krishnan, „Self-consistent magnetic properties of magnetite tracers optimized for magnetic particle imaging measured by ac susceptometry, magnetorelaxometry and magnetic particle spectroscopy“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 360, S. 169–173, 2014.

T. Wawrzik, C. Kuhlmann, H. Remmer, N. Gehrke, A. Briel, M. Schilling und F. Ludwig, „Effect of Brownian relaxation in frequency-dependent magnetic particle spectroscopy measurements“, in *2013 International Workshop on Magnetic Particle Imaging (IWMPI)*, Piscataway, NJ: IEEE, 2013.

N. Gehrke, A. Briel, F. Ludwig, H. Remmer, T. Wawrzik und S. Wellert, „New Perspectives for MPI: A Toolbox for Tracer Research“, in *Magnetic Particle Imaging*, Ser. Springer Proceedings in Physics, Bd. 140, Berlin: Springer-Verlag, 2012, S. 99–103.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und sie damit erst möglich gemacht haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Meinhard Schilling danke ich herzlich für die Möglichkeit, auf diesem aktuellen und hochinteressanten Gebiet zu arbeiten und zu forschen. Während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in seinem Institut konnte ich zudem viele Einblicke in die Lehre und das universitäre Institutsleben gewinnen, die ich nicht missen möchte und die mich auf meinem weiteren Lebensweg begleiten werden. Ein sehr, sehr großes Dankeschön gebührt Prof. Dr. Frank Ludwig, mit dem ich eng zusammenarbeiten durfte. Er stand immer für Fragen und Diskussionen zur Verfügung und hat durch viele Denkanstöße und Vorschläge meine Arbeit enorm bereichert. Vielen Dank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich danke vielmals Prof. Dr. Silvio Dutz für die Übernahme des Gutachtens.

Vielen, vielen Dank an die ehemaligen und aktuellen Mitglieder der „Magnetische Nanopartikel“-Gruppe des EMG für Diskussionen, Hilfestellungen, nächtliche Überstunden, gemeinsame Konferenzteilnahmen und so manchen unvergesslichen Moment: Dr. Thilo Viereck, Dr. Erik Heim, Dr. Dennis Rühmer, Dr. Christian Kuhlmann, Dr. Jan Dieckhoff, Dr. Aidin Lak, Dr. Christoph Balceris, Sebastian Draack, Tamara Kahmann und Klaas-Julian Janssen.

Allen anderen ehemaligen und aktiven wissenschaftlichen Kollegen des EMGs möchte ich für die angenehme Atmosphäre bei und neben der Arbeit danken.

Besonders danke ich meinem langjährigen Bürokollegen Dr. Felix Nording.

Ohne euch wären die Mittagspausen nicht das gewesen, was sie waren. Ralf Behme, Judith Krakowski und Katrin Naß danke ich vielmals für ihre offenen Ohren und ihre Unterstützung in jeglichen Belangen.

Herzlicher Dank für alle Hilfen in administrativen, grafischen, chemischen und technischen Dingen gebührt Gabriela Kurbach, Tanja Coenen, Kerstin Franke, Harald Schmidt, Hartmut Müller und Jan Pfortner.

Den Studierenden Tamara Kahmann, Damaris Dose, Maximilian Rickers, Klaas-Julian Janssen, Sarah Schmidt und Laura Schenk, die mit

ihren Abschlussarbeiten oder während ihrer Hiwi-Tätigkeiten meine Arbeit bereichert und unterstützt haben, möchte ich vielmals danken.

Vielen lieben Dank gebührt Prof. a. D. Dr. Jörn-Uwe Varchmin für sein Zuhören, seine aufbauenden, motivierenden Worte und die vielen süßen Überraschungen.

Vielen Dank an die DFG für die Finanzierung über das SPP1681 und den Projektpartnern für unzählige Diskussionen, fruchtbaren Wissensaustausch, gemeinsame Publikationen, Bereitstellungen von Partikeln und Matrixmaterialien, gemeinsame (mitunter schweißtreibende) Gipfelbesteigungen sowie so manch schöne Stunde. Ganz besonderer Dank gebührt Dr. Annemarie Nack sowie Micha Gratz, Kerstin Birster und Dr. Andreas Tschöpe von der Universität des Saarlandes; Melissa Hess, Dr. Eric Roeben und Prof. Dr. Annette Schmidt von der Universität zu Köln; Dr. Joachim Landers, Samira Webers und Prof. Dr. Heiko Wende von der Universität Duisburg-Essen; Andreas Weidner und Prof. Dr. Silvio Dutz von der TU Ilmenau und Dr. Dietmar Eberbeck von der PTB Berlin.

Ein riesiges Dankeschön gilt meinen Patenkindern Josch, Insa, Ylvi, Jara und Johanna und ihren Familien für ihr Verständnis, wenn ich mir mal wieder keine Zeit nehmen konnte, und ihre unermüdliche Erinnerung daran, was im Leben wirklich zählt.

Das größte Dankeschön gebührt meinen Freundinnen und Freunden, meinen Eltern und meiner Schwester. Sie haben an einen Abschluss dieser Arbeit oftmals mehr geglaubt als ich und mich durch alle Höhen und Tiefen begleitet. Auf ihre Unterstützung konnte ich immer zählen.